

Neue Synthesewege für Kationenaustauscher
zur
simultanen Analyse mono- und divalenter Kationen
mit der
Ionenchromatographie

Vom
Fachbereich Chemie
der
Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften
– Dr. rer. Nat. –

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Chem. Ralf Ohlhof
geboren am 25. März 1969 in Gehrden

Hannover
2002

Referent:	Prof. Dr. A. Seubert
Korreferent:	Prof. Dr. G. Wunsch
Tag der Promotion:	20. Dezember 2002
Veröffentlichung:	Dezember 2002

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit vom Februar 1999 bis August 2002 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Andreas Seubert angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Seubert danke ich für die Überlassung des Themas, seine freundliche Unterstützung sowie seinen wissenschaftlichen Rat.

Herrn Prof. Dr. Gerold Wunsch danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Bei Knut Köhler, Rainer Fübler und Sandra Schütze möchte ich mich ganz herzlich für die Synthese der Ausgangsmaterialien bedanken, sowie für die Charakterisierung derselben mittels inverser Größenausschlußchromatographie und etlicher REM-Aufnahmen.

Frau Stella Kittel danke ich besonders für die Anfertigung zusätzlicher REM-Aufnahmen.

Bei allen Kolleginnen und Kollegen der Arbeitskreise Wunsch, Ulrich, Vogt und Seubert bedanke ich mich für die freundliche Aufnahme, die kooperative Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima.

Kurzzusammenfassung

Ohlhof, Ralf

Neue Synthesewege für Kationenaustauscher zur simultanen Analyse mono- und divalenter Kationen mit der Ionenchromatographie

Stichworte: Kationenchromatographie, Stationäre Phasen, Graft-Copolymerisation, Carbonsäureaustauscher

Die Entwicklung schwach saurer Austauscher für die Kationenchromatographie hat in der letzten Zeit große Fortschritte gemacht. Bis heute basieren die meisten dieser Materialien auf modifizierten Kieselgelen, deren Verwendung auf einen pH-Bereich von 2 bis 8 sowie auf fluoridfreie Probelösungen beschränkt ist.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines neuen Syntheseweges zur Herstellung von Kationenaustauschern, die für die simultane Bestimmung von Ammonium, sowie der Alkali- und Erdalkalimetalle geeignet sind.

Ausgehend von verschiedenen hochquervernetzten Kunstharzen wurden mittels polymeranaloger Reaktionen und durch Graft-Copolymerisation Phosphor- und Carbonsäure-Austauscher hergestellt.

Die durch Oxidation von Seitenketten hergestellten Carbonsäureaustauscher und die Phosphorsäureaustauscher zeigen interessante Elutionsreihenfolgen bezüglich der mono-valenten Kationen, sind aber für das genannte Trennproblem nicht geeignet.

Durch Graft-Copolymerisation lassen sich langzeitstabile Carbonsäureaustauscher darstellen, die eine hohe Trennstufenzahl und geringe Selektivitätsunterschiede zwischen den mono- und divalenten Kationen aufweisen. Mit ihnen ist eine Basislinientrennung der sechs Standard-Kationen innerhalb von 10 Minuten möglich, die Bestimmung von wenig Ammonium neben einem großen Natrium-Überschuß ist nur bedingt realisierbar.

Abstract

Ohlhof, Ralf

New techniques for the synthesis of cation exchangers used for simultaneous analysis of monovalent and divalent cations by means of ion chromatography

Keywords: cation chromatography, stationary phases, graft copolymerization, carbon acid exchangers

The development of weak acid cation chromatography exchangers has recently made significant progress. To this day, most of these materials are based on modified silica gels which may only be used within a pH-value ranging from 2 to 8, applying only fluoride-free test solutions.

The subject of this thesis is the development of a new technique for synthesizing cation exchangers which are suitable for the simultaneous determination of ammonium, as well as of alkali metals and alkaline earth metals.

Starting with different highly cross-linked synthetic resins, phosphorus and carbon acid exchangers were produced by means of polymeric analogous reactions and graft copolymerization.

The carbon acid exchangers obtained through oxidation of side chains and the phosphorus acid exchangers show very interesting elution orders regarding the monovalent cations. However, they are not suitable for solving the separation problem mentioned above.

Applying the graft copolymerization, long-time stable carbon acid exchangers can be obtained which show a large number of theoretical plates and small differences in selectivity between the monovalent and the divalent cations. With these carbon acid exchangers it is possible to achieve baseline separation of the six common cations within 10 minutes. However, the determination of low levels of ammonium in the presence of high levels of sodium is only possible with restrictions.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Grundlagen zur Chromatographie	7
2.1	Trennmechanismen in der HPLC	8
2.1.1	Adsorptionschromatographie	8
2.1.2	Größenausschlußchromatographie	8
2.1.3	Inverse Größenausschlußchromatographie	9
2.1.4	Ionenpaarchromatographie.....	10
2.1.5	Ionenausschlußchromatographie	10
2.1.6	Ionenaustauschchromatographie	11
2.1.7	Simultane Ionenausschluß- und Ionenaustauschchromatographie.....	11
2.1.8	Bioaffinitätschromatographie.....	12
2.2	Größen zur Beurteilung der Güte von Trennvorgängen	12
2.2.1	Retention	13
2.2.2	Selektivität.....	14
2.2.3	Effizienz	14
2.2.4	Auflösung	14
2.2.5	Peakasymmetrie	16
2.3	Modellvorstellungen zum chromatographischen Trennvorgang	17
2.3.1	Die kinetische Theorie	17
2.3.2	Das Trennstufenmodell	17
2.3.3	Die dynamische Theorie.....	18
2.4	Ionenaustauschchromatographie als Variante der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	21
2.4.1	Der Ionenaustauschprozeß	21
2.4.2	Retentionsmodelle in der Kationenchromatographie.....	22
2.5	Aufbau einer HPLC-Apparatur	25
2.5.1	Die Pumpe	25
2.5.2	Das Injektionsventil.....	25
2.5.3	Die Trennsäule	26
2.5.4	Der Detektor	26
2.5.5	Der Leitfähigkeitsdetektor.....	27

3	Möglichkeiten der Optimierung von Trennsystemen in der Kationenchromatographie.....	29
3.1	Verwendung unterschiedlicher stationärer Phasen.....	29
3.1.1	Kationenaustauscher auf Kieselgelbasis	29
3.1.2	Kationenaustauscher auf der Basis von organischen Polymeren	33
3.1.3	Pellikulare Kationenaustauscher	37
3.2	Variation des Elutionssystems.....	39
3.2.1	Elutionssysteme auf der Basis von Ionenaustausch	39
3.2.2	Elutionssysteme mit Komplexbildungsgleichgewichten	39
3.2.3	Verwendung von Kronenethern	40
3.2.4	Verwendung von Modifiern	41
3.3	Apparative Parameter	42
4	Grundlagen zu Packungsmaterialien für die Ionenaustauschchromatographie.....	43
4.1	Anforderungen an Packungsmaterialien	43
4.2	Polymeranaloge Reaktionen an unfunktionalisierten Grundgerüsten	44
4.2.1	Allgemeine Aspekte	44
4.2.2	Synthese von Ionenaustauschern.....	47
4.3	Herstellung von funktionalisierten Grundgerüsten durch Polymerisation von Monomeren die bereits funktionelle Gruppen enthalten	50
4.3.1	Polymerisationsverfahren.....	50
4.3.2	Radikalische Copolymerisation.....	52
4.3.3	Polymerisation von Monomeren mit funktionellen Gruppen	55
4.4	Graften auf unfunktionalisierten Grundgerüsten.....	59
5	Synthese und Charakterisierung neuer Packungsmaterialien.....	62
5.1	Charakterisierung von Ausgangspolymeren	63
5.2	Physikalische Eigenschaften der verwendeten Grundgerüste	64
5.2.1	Divinylbenzol-Harze	66
5.2.2	Divinylbenzol-Glycidylmethacrylat-Harze	72
5.2.3	Butandioldiacrylat-Ethandioldimethacrylat-Harze	73

5.2.4	Zusammenfassung	81
5.3	Synthese von Trennsäulen durch polymeranaloge Umsetzungen von Grundgerüsten und deren Charakterisierung	83
5.3.1	Friedel-Crafts-Acylierung	83
5.3.2	Oxidation der Seitenketten	87
5.3.3	Umsetzung mit Phosphorsäure	91
5.4	Synthese von Trennsäulen durch Graften von Grundgerüsten	97
5.4.1	Eingrenzung der Synthesebedingungen	98
5.4.2	Variation der Monomere	102
5.4.3	Verwendung verschiedener Grundgerüste	107
5.5	Charakterisierung der durch Graften dargestellten Kationenaustauscher	110
5.5.1	Chromatographische Eigenschaften der Trennsäulen	110
5.5.2	Langzeitstabilität der Packungsmaterialien	122
5.5.3	Überprüfung der Gültigkeit des Retentionsmodelles	124
6	Zusammenfassung und Ausblick	129
7	Anhang	138
7.1	Verwendete Geräte	138
7.2	Verwendete Chemikalien	139
7.3	Arbeitsvorschriften	140
7.3.1	Polymeranaloge Reaktionen	141
7.3.2	Graften	142
7.3.3	Herstellen der Trennsäulen	143
7.3.4	Kapazitätsbestimmung	144
7.4	Datenblätter zu den hergestellten Trennsäulen	144
7.4.1	Trennsäulen durch Friedel-Crafts-Acylierung	145
7.4.2	Säulen durch Oxidation der Seitenketten	149
7.4.3	Säulen durch Umsetzung mit Phosphorsäure	152
7.4.4	Säulen durch Graften	156
8	Literaturverzeichnis	185

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Trennung v. 1= SO_4^{2-} , 2= Cl^- , 3= NO_3^- , 5= Na^+ , 6= NH_4^+ , 7= K^+ , 8= Mg^{2+} , 9= Ca^{2+} 4=Eluent-Dip; Säule: Tosoh TSKgel OA-PAK-A 15cmX7,8mm I.D. Eluent: 1,5mM Sulfosalicylsäure, 6mM 18-Krone-6 (pH 2,6), 1,5ml/min Detektion: Leitfähigkeit [12].....	12
Abbildung 2-2: Bestimmung der Auflösung eines Peakpaares [7].....	15
Abbildung 2-3: Ein Gauß-Signal [7].....	16
Abbildung 2-4: Der Tailingfaktor [7].....	16
Abbildung 2-5: Stoffaustauschverzögerung beim Phasenübergang [7].....	19
Abbildung 2-6: Graphische Darstellung der van-Deemter-Gleichung [16].....	20
Abbildung 2-8: Aufbau eines Membran-Suppressors [13].....	28
Abbildung 3-1: Chromatogramme von mono- und divalenten Kationen auf einer Zr-modifizierten Kieselgelsäule, 1= Li^+ , 2= Na^+ , 3= NH_4^+ , 4= K^+ , 5= Mg^{2+} , 6= Ca^{2+} Eluent: a) 10mM Weinsäure, b) 10mM Weinsäure, 10mM 15-Krone-5 [20].....	30
Abbildung 3-2: a) direkt funktionalisiertes Kieselgel [8], b) Monomereinheit der Polybutadienmaleinsäure [14].....	31
Abbildung 3-3: Trennung von Alkali- und Erdalkalimetallen mit der Säule Metrohm Metrosep Cation 1-2; Eluent: 4mmol/l Weinsäure, 1mmol/l 2,6-Pyridindicarbonsäure; Fluß: 1ml/min; Detektion: direkte Leitfähigkeit [31].....	32
Abbildung 3-4: a) Polystyrol-Divinylbenzol-Harz, b) Polymethacrylsäure-Divinylbenzol-Harz [14].....	33
Abbildung 3-5: Trennung von Alkali- und Erdalkalimetallen mit der Säule Dionex IonPac CS12; Eluent: 20mmol/l Methansulfonsäure; Fluß: 1ml/min; Detektion: suppressierte Leitfähigkeit; 1=Natrium, 2=Ammonium, 3=Kalium, 4=Magnesium, 5=Calcium [38].....	34
Abbildung 3-6: Trennung von Alkali- und Erdalkalimetallen mit der Säule Dionex IonPac CS16; Eluent: 48mmol/l Methansulfonsäure; Fluß: 1ml/min; Detektion: suppressierte Leitfähigkeit; a) 1= Li^+ , 2= Na^+ , 3= NH_4^+ , 4= K^+ , 5= Mg^{2+} , 6= Ca^{2+} b) 1= Na^+ , 2= NH_4^+ , Verhältnis $\text{Na}^+:\text{NH}_4^+=10.000:1$ [42].....	35
Abbildung 3-7: Trennung von Alkali- und Erdalkalimetallen mit der Säule Hamilton PRP-X800; Eluent: 2mmol/l Kupfersulfat; Fluß: 0,8ml/min; Detektion: indirekte UV-Absorption bei 220nm; 1= Li^+ , 2= Na^+ , 3= NH_4^+ , 4= K^+ , 5= Mg^{2+} , 6= Ca^{2+} [43].....	36
Abbildung 3-8: Schematischer Aufbau eines pellikularen Kationenaustauschers [8].....	37
Abbildung 3-9: Trennung von Alkali- und Erdalkalimetallen mit einer stark sauren, pellikularen Säule (Dionex IonPac CS10); Eluent: 40 mmol/l Salzsäure + 4 mmol/l 2,3-Diamino-propionsäure; Fluß: 1 ml/min; Detektion: suppressierte Leitfähigkeit; 1=Natrium, 2=Ammonium, 3=Kalium, 4=Magnesium, 5=Calcium [38].....	38
Abbildung 3-10: Wechselspiel zwischen Elution, hier Ethylendiamin (en), und Ligand L um das Analyt [14].....	40
Abbildung 4-1: Sulfonierung eines Styrol-Divinyl-Copolymers [53].....	47
Abbildung 4-2: Herstellung stark basischer Anionenaustauscher [55].....	47
Abbildung 4-3: Verseifung eines Divinylbenzol-Methacrylat-Copolymers.....	48
Abbildung 4-4: Herstellung von Carbonsäureaustauschern via Organolithium-Intermediate [53,].....	48
Abbildung 4-5: Herstellung von Carbonsäureaustauschern via Friedel-Crafts-Acylierung und anschließender Grignard-Reaktion.....	49
Abbildung 4-6: Herstellung von Carbonsäureaustauschern via Friedel-Crafts-Acylierung mit Phenylchlorformiat als Reagenz.....	49
Abbildung 4-7: Beispiele für Polykondensation und Polymerisation [59].....	50
Abbildung 4-8: Reihenfolge des Resonanzeffektes des Substituenten R in $\text{CH}_2=\text{CHR}$	54
Abbildung 4-9: a) elektronenziehende, b) elektronenspendende Substituenten.....	55
Abbildung 4-10: Copolymerzusammensetzung in Abhängigkeit vom Monomerverhältnis [60].....	55
Abbildung 4-11: Einbau von Acrylsäure in versch. Polymerregionen in Abhängigkeit der Umsatzrate bei versch. pH-Werten •pH=2,5 Innen; ■pH=2,5 □pH=7 Oberfläche [62].....	57
Abbildung 4-12: Schematische Darstellung der Polymorphologie in Abhängigkeit von der Anwesenheit carbonsäurehaltiger Monomere in Polymerisationsschritt 1 u. 2 [65].....	58
Abbildung 5-1: Synthesestrategien zur Herstellung schwach saurer Kationenaustauscher.....	62
Abbildung 5-2: Monomereinheiten der verwendeten Grundgerüste.....	64
Abbildung 5-3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des DVB1-Harzes.....	66
Abbildung 5-4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des DVB2-Harzes.....	66
Abbildung 5-5: Rückstandssummenverteilung des Porenvolumens des DVB4-Harzes.....	67
Abbildung 5-6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des DVB4-Harzes.....	68
Abbildung 5-7: Rückstandssummenverteilung des Porenvolumens des DVB5-Harzes.....	69

Abbildung 5-8: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des DVB5-Harzes	69
Abbildung 5-9: Rückstandssummenverteilung des Porenvolumens des DVB6-Harzes	70
Abbildung 5-10: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des DVB6-Harzes	71
Abbildung 5-11: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des GMA25-Harzes	72
Abbildung 5-12: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des GMA75-Harzes	73
Abbildung 5-13: Rückstandssummenverteilung des Porenvolumens des B-E1-Harzes	73
Abbildung 5-14: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des B-E1-Harzes	74
Abbildung 5-15: Rückstandssummenverteilung des Porenvolumens des B-E2-Harzes	75
Abbildung 5-16: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des B-E2-Harzes	75
Abbildung 5-17: Rückstandssummenverteilung des Porenvolumens des B-E3-Harzes	76
Abbildung 5-18: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des B-E3-Harzes	77
Abbildung 5-19: Rückstandssummenverteilung des Porenvolumens des B-E4-Harzes	78
Abbildung 5-20: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des B-E4-Harzes	78
Abbildung 5-21: Rückstandssummenverteilung des Porenvolumens des B-E5-Harzes	79
Abbildung 5-22: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des B-E5-Harzes	80
Abbildung 5-23: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des DVB2-Harzes mit geringerer Vergrößerung	82
Abbildung 5-24: Friedel-Crafts-Acylierung mit Bernsteinsäureanhydrid, Kat.: $AlCl_3$ [58]	83
Abbildung 5-25: Dissoziation von Carbonsäure-Trifluormethansulfonsäure-Anhydriden [78]	84
Abbildung 5-26: Friedel-Crafts-Acylierung an verschiedenen Ausgangspolymeren (Säule F1 bis F3, siehe Anhang)	84
Abbildung 5-27: Trennung der monovalenten Kationen mit der Säule F3 (GMA75) Eluent: 2,5mmol/l Oxalsäure, Fluß: 1ml/min, Detektion: direkte Leitfähigkeit	85
Abbildung 5-28: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Packungsmaterials der Säule F1	86
Abbildung 5-29: Temperaturabhängigkeit der Friedel-Crafts-Acylierung mit Bernsteinsäure-dichlorid als Reagenz und Trifluormethansulfonsäure als Katalysator (Säule F1 und F4, siehe Anhang)	87
Abbildung 5-30: Oxidation mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung [80]	88
Abbildung 5-31: Oxidation mit Kaliumpermanganat in basischer Lösung [80]	88
Abbildung 5-32: Oxidation des Benzyl-Kohlenstoffs von Alkylbenzolen [80]	88
Abbildung 5-33: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Packungsmaterials der Säule O3	89
Abbildung 5-34: Oxidation mit HNO_3 von verschiedenen Ausgangspolymeren (Säule O1 und O2, siehe Anhang)	90
Abbildung 5-35: Einfluß des verwendeten Oxidationsmittels auf die Kapazität (Säule O1 und O3, siehe Anhang)	91
Abbildung 5-36: a) Phosphonige Säure, b) Phosphonsäure, c) Phosphorsäure, jeweils gebunden an einen Kohlenwasserstoffrest R [81]	91
Abbildung 5-37: Darstellung eines Phosphorsäureaustauschers, ausgehend von einem PS-DVB-Harz [82]	92
Abbildung 5-38: Darstellung eines Phosphorsäureaustauschers, ausgehend von einem GMA-DVB-Harz [83]	92
Abbildung 5-39: Trennung der monovalenten Kationen mit der Säule P2 Eluent: 5mmol/l Oxalsäure, Fluß: 1ml/min, Detektion: direkte Leitfähigkeit	93
Abbildung 5-40: Abhängigkeit der Kapazität von der Reaktionszeit (Säule P1 und P2, siehe Anhang)	94
Abbildung 5-41: Einfluß eines oberflächenaktiven Reagenzes (Tetrabutylammoniumhydroxid) (Säule P2 und P3, siehe Anhang)	95
Abbildung 5-42: Erzielte Kapazität bei verschiedenen GMA-Anteilen im Ausgangspolymer (Säule P2 und P4, siehe Anhang)	95
Abbildung 5-43: Trennung der monovalenten Kationen mit der Säule P4 Eluent: 40mmol/l Oxalsäure, Fluß: 1ml/min, Detektion: direkte Leitfähigkeit	96
Abbildung 5-44: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Packungsmaterials der Säule P4	97
Abbildung 5-45: Abhängigkeit der erzielten Kapazität vom Reaktionsmedium (Säule G1 und G2, siehe Anhang)	98
Abbildung 5-46: Beeinflussung der erzielten Kapazität durch die Monomerkonzentration (Säule G1 und G3, siehe Anhang)	99
Abbildung 5-47: Beeinflussung der erzielten Kapazität durch die Monomerkonzentration in der organischen Phase (Säule G2 und G4, siehe Anhang)	100
Abbildung 5-48: Einfluß der Anzahl der Graftschritte bei verschiedenen Monomerpaaren (Säule G1 und G5 bis G9, siehe Anhang)	101
Abbildung 5-49: Für die Graft-Copolymerisation verwendete Monomere	102
Abbildung 5-50: Strukturverwandte Monomere	103
Abbildung 5-51: Einfluß von Copolymerisationspartnern auf das Graften mit Itaconsäure (Säulen G10 bis G12, siehe Anhang)	105
Abbildung 5-52: Einfluß von Copolymerisationspartnern auf das Graften mit Maleinsäureanhydrid (Säulen G6, G8, G1, G13, siehe Anhang)	106
Abbildung 5-53: Verwendung verschiedener Grundgerüste aus DVB (Säulen G14, G15, G16, G6, G17, G18)	108

Abbildung 5-54: Verwendung verschiedener Grundgerüste aus BDDA / EGDMA (Säulen G19 bis G23)	108
Abbildung 5-55: Zusammenhang zwischen erzielter Kapazität und Porenvolumen.....	109
Abbildung 5-56: Chromatogramm von Li (1mg/l), Na, NH ₄ , K (je 10mg/l), Mg, Ca (je 50mg/l) mit der Säule G19; Eluent: 1mmol/l Weinsäure, 0,25mmol Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Fluß: 1ml/min, Detektion: direkte Leitfähigkeit	112
Abbildung 5-57: Trennung von Li (1mg/l), Na, NH ₄ , K (je 10mg/l), Mg, Ca (je 50mg/l) mit der Säule G6 (DVB4) Eluent: 5mmol/l Oxalsäure, Fluß: 1ml/min, Detektion: direkte Leitfähigkeit.....	113
Abbildung 5-58: Trennung von Li (1mg/l), Na, NH ₄ (je 5mg/l), K, Mg, Ca (je 10mg/l) mit der Säule G1 Eluent: 10mmol/l Oxalsäure, Fluß: 1ml/min, Detektion: direkte Leitfähigkeit.....	116
Abbildung 5-59: Trennung von Li (1mg/l), Na, NH ₄ , K (je 10mg/l), Mg, Ca (je 50mg/l) mit der Säule G5 Eluent: 10mmol/l Oxalsäure, Fluß: 1ml/min, Detektion: direkte Leitfähigkeit.....	118
Abbildung 5-60: Chromatogramm von Li (1mg/l), Na, NH ₄ , K (je 10mg/l), Mg, Ca (je 50mg/l) mit der Säule G13; Eluent: 10mmol/l Oxalsäure, Fluß: 1ml/min, Detektion: direkte Leitfähigkeit.....	119
Abbildung 5-61: Trennung von Li (1mg/l), Na, NH ₄ , K (je 10mg/l), Mg, Ca (je 50mg/l) mit der Säule G3; Eluent: 10mmol/l Oxalsäure, Fluß: 1ml/min, Detektion: direkte Leitfähigkeit.....	120
Abbildung 5-62: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Packungsmaterialien der Säulen a) G1, b) G3, c) G5 und d) G13	121
Abbildung 5-63: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Packungsmaterials der Säule G5 nach Benutzung (siehe Text).....	122
Abbildung 5-64: Abhängigkeit der Retention der Standard-Kationen von der Eluentenkonzentration bei Säule G3	125
Abbildung 5-65: Abhängigkeit der Retention der Standard-Kationen von der Eluentenkonzentration bei Säule G5	125
Abbildung 5-66: Abhängigkeit der Retention der Standard-Kationen von der Eluentenkonzentration bei Säule G11	126
Abbildung 5-67: Abhängigkeit der Retention der Standard-Kationen von der Eluentenkonzentration bei Säule G19	126
Abbildung 7-1: Chromatogramm der Säule F1, Multistandard B.....	145
Abbildung 7-2: Chromatogramm der Säule F2, Multistandard A	146
Abbildung 7-3: Chromatogramm der Säule F3, Multistandard B.....	147
Abbildung 7-4: Chromatogramm der Säule F4, Multistandard B.....	148
Abbildung 7-5: Chromatogramm der Säule O1, Multistandard B	149
Abbildung 7-6: Chromatogramm der Säule O3, Multistandard B.....	151
Abbildung 7-7: Chromatogramm der Säule P1, Multistandard B.....	152
Abbildung 7-8: Chromatogramm der Säule P2, Multistandard B.....	153
Abbildung 7-9: Chromatogramm der Säule P3, Multistandard A	154
Abbildung 7-10: Chromatogramm der Säule P4, Multistandard B.....	155
Abbildung 7-11: Chromatogramm der Säule G1, Eluent: 2,5mmol/l Oxalsäure, Multistandard B.....	156
Abbildung 7-12: Chromatogramm der Säule G1, Eluent: 5mmol/l Oxalsäure, Multistandard B.....	157
Abbildung 7-13: Chromatogramm der Säule G2, Multistandard A.....	158
Abbildung 7-14: Chromatogramm der Säule G3, Eluent: 5mmol/l Oxalsäure, Multistandard B.....	159
Abbildung 7-15: Chromatogramm der Säule G3, Eluent: 20mmol/l Oxalsäure, Multistandard C.....	160
Abbildung 7-16: Chromatogramm der Säule G5, Eluent: 5mmol/l Oxalsäure, Multistandard B.....	162
Abbildung 7-17: Chromatogramm der Säule G5, Eluent: 20mmol/l Oxalsäure, Multistandard A	163
Abbildung 7-18: Chromatogramm der Säule G6, Eluent: 2,5mmol/l Oxalsäure, Multistandard B.....	164
Abbildung 7-19: Chromatogramm der Säule G6, Eluent: 5mmol/l Oxalsäure, Multistandard B.....	165
Abbildung 7-20: Chromatogramm der Säule G7, Multistandard B.....	166
Abbildung 7-21: Chromatogramm der Säule G8, Multistandard B.....	167
Abbildung 7-22: Chromatogramm der Säule G9, Multistandard B.....	168
Abbildung 7-23: Chromatogramm der Säule G10, Multistandard B.....	169
Abbildung 7-24: Chromatogramm der Säule G11, Eluent: 10mmol/l Oxalsäure, Multistandard A	170
Abbildung 7-25: Chromatogramm der Säule G11, Eluent: 20mmol/l Oxalsäure, Multistandard B.....	171
Abbildung 7-26: Chromatogramm der Säule G11, Eluent: 20mmol/l Oxalsäure, Multistandard B.....	172
Abbildung 7-27: Chromatogramm der Säule G12, Multistandard B.....	173
Abbildung 7-28: Chromatogramm der Säule G13, Multistandard B.....	174
Abbildung 7-29: Chromatogramm der Säule G14, Multistandard B.....	175
Abbildung 7-30: Chromatogramm der Säule G15, Multistandard B.....	176
Abbildung 7-31: Chromatogramm der Säule G16, Multistandard B.....	177
Abbildung 7-32: Chromatogramm der Säule G17, Multistandard B.....	178

Abbildung 7-33: Chromatogramm der Säule G18, Multistandard B	179
Abbildung 7-34: Chromatogramm der Säule G19, Multistandard B	180
Abbildung 7-35: Chromatogramm der Säule G20, Multistandard B	181
Abbildung 7-36: Chromatogramm der Säule G21, Multistandard B	182
Abbildung 7-37: Chromatogramm der Säule G22, Multistandard B	183
Abbildung 7-38: Chromatogramm der Säule G23, Multistandard B	184

Tabellenverzeichnis

Tabelle 5-1: Standards für die inverse Größenausschlußchromatographie [76]	65
Tabelle 5-2: Eigenschaften des DVB4-Harzes	68
Tabelle 5-3: Eigenschaften des DVB5-Harzes	70
Tabelle 5-4: Eigenschaften des DVB6-Harzes	71
Tabelle 5-5: Eigenschaften des B-E1-Harzes	74
Tabelle 5-6: Eigenschaften des B-E2-Harzes	76
Tabelle 5-7: Eigenschaften des B-E3-Harzes	77
Tabelle 5-8: Eigenschaften des B-E4-Harzes	79
Tabelle 5-9: Eigenschaften des B-E5-Harzes	80
Tabelle 5-10: Polymereigenschaften der verwendeten DVB-Harze	81
Tabelle 5-11: Polymereigenschaften der verwendeten GMA-Harze	81
Tabelle 5-12: Polymereigenschaften der verwendeten B-E-Harze	81
Tabelle 5-13: Q- und e-Werte ausgewählter Monomere nach Alfrey und Price [84]	104
Tabelle 5-14: Ausgewählte Daten zu den chromatographischen Eigenschaften der Säule G19 Eluent: 0,5mmol/l Oxalsäure	111
Tabelle 5-15: Ausgewählte Daten zu den chromatographischen Eigenschaften der Säule G19 Eluent: 1mmol/l Weinsäure, 0,25mmol Pyridin-2,6-dicarbonensäure	111
Tabelle 5-16: Selektivitätsunterschiede zwischen den ein- und zweifach geladenen Kationen Monomer 1: Maleinsäureanhydrid, Eluent: 2,5mmol/l Oxalsäure	114
Tabelle 5-17: Selektivitätsunterschiede zwischen den ein- und zweifach geladenen Kationen Monomer 1: Itaconsäure, Eluent: 10mmol/l Oxalsäure	114
Tabelle 5-18: Vergleich der durch 1fach- und 3fach-Graften erhaltenen Trennsäulen Monomer 1: Maleinsäureanhydrid, Eluent: 5mmol/l Oxalsäure (Säulen G8 und G9: Eluent: 2,5mmol/l Oxalsäure)	117
Tabelle 5-19: Charakterisierung der Säule G5 direkt nach Herstellung	123
Tabelle 5-20: Charakterisierung der Säule G5 nach häufiger Benutzung, siehe Text	123
Tabelle 7-1: Chromatographische Daten der Säule F1	145
Tabelle 7-2: Chromatographische Daten der Säule F2	146
Tabelle 7-3: Chromatographische Daten der Säule F3	147
Tabelle 7-4: Chromatographische Daten der Säule F4	148
Tabelle 7-5: Chromatographische Daten der Säule O1	149
Tabelle 7-6: Chromatographische Daten der Säule O2	150
Tabelle 7-7: Chromatographische Daten der Säule O3	151
Tabelle 7-8: Chromatographische Daten der Säule P1	152
Tabelle 7-9: Chromatographische Daten der Säule P2	153
Tabelle 7-10: Chromatographische Daten der Säule P3	154
Tabelle 7-11: Chromatographische Daten der Säule P4	155
Tabelle 7-12: Chromatographische Daten der Säule G1 für den Eluenten 2,5mmol/l Oxalsäure	156

Tabelle 7-13: Chromatographische Daten der Säule G1 für den Eluenten 5mmol/l Oxalsäure	157
Tabelle 7-14: Chromatographische Daten der Säule G1 für den Eluenten 10mmol/l Oxalsäure	157
Tabelle 7-15: Chromatographische Daten der Säule G2	158
Tabelle 7-16: Chromatographische Daten der Säule G3 für den Eluenten 5mmol/l Oxalsäure	159
Tabelle 7-17: Chromatographische Daten der Säule G3 für den Eluenten 10mmol/l Oxalsäure	160
Tabelle 7-18: Chromatographische Daten der Säule G3 für den Eluenten 20mmol/l Oxalsäure	160
Tabelle 7-19: Chromatographische Daten der Säule G4	161
Tabelle 7-20: Chromatographische Daten der Säule G5 für den Eluenten 5mmol/l Oxalsäure	162
Tabelle 7-21: Chromatographische Daten der Säule G5 für den Eluenten 10mmol/l Oxalsäure	163
Tabelle 7-22: Chromatographische Daten der Säule G5 für den Eluenten 20mmol/l Oxalsäure	163
Tabelle 7-23: Chromatographische Daten der Säule G6 für den Eluenten 2,5mmol/l Oxalsäure	164
Tabelle 7-24: Chromatographische Daten der Säule G6 für den Eluenten 5mmol/l Oxalsäure	165
Tabelle 7-25: Chromatographische Daten der Säule G7	166
Tabelle 7-26: Chromatographische Daten der Säule G8	167
Tabelle 7-27: Chromatographische Daten der Säule G9	168
Tabelle 7-28: Chromatographische Daten der Säule G10	169
Tabelle 7-29: Chromatographische Daten der Säule G11 für den Eluenten 10mmol/l Oxalsäure	170
Tabelle 7-30: Chromatographische Daten der Säule G11 für den Eluenten 20mmol/l Oxalsäure	171
Tabelle 7-31: Chromatographische Daten der Säule G11 für den Eluenten 40mmol/l Oxalsäure	172
Tabelle 7-32: Chromatographische Daten der Säule G12	173
Tabelle 7-33: Chromatographische Daten der Säule G13	174
Tabelle 7-34: Chromatographische Daten der Säule G14	175
Tabelle 7-35: Chromatographische Daten der Säule G15	176
Tabelle 7-36: Chromatographische Daten der Säule G16	177
Tabelle 7-37: Chromatographische Daten der Säule G17	178
Tabelle 7-38: Chromatographische Daten der Säule G18	179
Tabelle 7-39: Chromatographische Daten der Säule G19	180
Tabelle 7-40: Chromatographische Daten der Säule G20	181
Tabelle 7-41: Chromatographische Daten der Säule G21	182
Tabelle 7-42: Chromatographische Daten der Säule G22	183
Tabelle 7-43: Chromatographische Daten der Säule G23	184

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Ionenchromatographie ist eine analytische Methode zur Trennung und quantitativen Bestimmung ionischer Substanzen, die Trennung erfolgt durch wiederholten Ionenaustausch zwischen einer mobilen und einer stationären Phase und unterschiedlichen Verweilzeiten der Ionensorten an der stationären Phase.

Der Ionenaustauschprozeß ist schon seit Moses (3000 v. Chr.) bekannt, wissenschaftlich beschrieben wurde er erstmals 1850 von Thompson und Way, die den Vorgang als Basenaustausch bezeichneten [1]. Sie verwendeten als Austauschmedium Ackerboden, synthetische Ionenaustauscher wurden zum ersten mal 1901 auf der Basis künstlicher Zeolithe hergestellt. Ab 1935 war es möglich, organische Kunstharze zu synthetisieren und zu Ionenaustauschern umzusetzen, anfangs handelte es sich um Phenol-Formaldehyd-Kondensationspolymere, in den 40er Jahren wurden dann auch Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymere entwickelt. Diese Ionenaustauscher wurden anfangs hauptsächlich für die Wasserenthärtung eingesetzt, in den 50er und 60er Jahren wurden aber auch viele Trennverfahren entwickelt. Diese beruhten noch auf der klassischen Säulenchromatographie, die Trennungen wurden mit offenen Säulen durchgeführt, welche locker mit dem Packungsmaterial (Partikelgrößen im Millimeterbereich) gefüllt waren. Probe und Eluent wurden auf den Säulenkopf aufgegeben, Antrieb war die Schwerkraft. Das Effluat wurde in Fraktionen aufgefangen und separat analysiert.

Small, Stevens und Baumann führten 1975 die Hochleistungsvariante der Ionenaustauschchromatographie ein, kurz Ionenchromatographie genannt. Dafür war es zum einen notwendig, Packungsmaterialien mit sehr kleinen Teilchendurchmessern ($<20\mu\text{m}$) und geringer Partikelgrößenverteilung herzustellen, und zum anderen eine universelle Detektionsmöglichkeit zu entwickeln. Gewählt wurde die Leitfähigkeitsdetektion in Kombination mit einer Suppressorsäule zur Verringerung der Untergrundleitfähigkeit.

Die Ionenchromatographie hat sich schnell von dem Status eines speziellen Verfahrens zur Analyse weniger anorganischer Ionen gelöst und sich zu einer vielseitigen Analysetechnik entwickelt. Eine inzwischen große Anzahl an Applikationen in der einschlägigen Literatur beschreibt Lösungen für oft sehr unterschiedliche Trennprobleme, bis heute überwiegt aber deutlich der Anteil der Applikationen, die sich mit der Trennung von Anionen beschäftigen. Dies liegt daran, daß es auf dem Gebiet der Anionenanalytik nur wenige hochempfindliche Nachweismethoden gibt.

Gegenüber den konventionellen naßchemischen Methoden, wie z.B. Maßanalyse und Gravimetrie, aber auch der Photometrie bietet die Ionenchromatographie außerordentliche Vorteile, vor allem Schnelligkeit, Empfindlichkeit, Selektivität und Multianalytfähigkeit.

Dies hat dazu geführt, daß sich die Ionenchromatographie auf dem Gebiet der Anionenanalytik als Standardmethode durchgesetzt hat. Die genannten naßchemischen Methoden finden nur noch dort Anwendung, wo sich mangels größerem Probenaufkommen und/oder nur geringen Anforderungen an die Nachweisgrenze die Anschaffung eines Ionenchromatographen nicht lohnt.

Die Kationenchromatographie dagegen muß mit den sehr schnellen und empfindlichen spektrometrischen Analysenmethoden konkurrieren, die wichtigsten sind

- die Atomemissionsspektrometrie (AES),
- die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS),
- das induktiv gekoppelte Plasma mit atomemissionsspektrometrischer Detektion (ICP-AES) und
- das induktiv gekoppelte Plasma mit massenspektrometrischer Detektion (ICP-MS).

Ob nun die Kationenchromatographie anstatt einer der genannten spektrometrischen Methoden zum Einsatz kommt, hängt jeweils von dem konkreten Analysenproblem und der Ausstattung des Laboratoriums ab.

Die Ionenchromatographie hat Vorteile gegenüber den spektrometrischen Methoden hinsichtlich Anschaffungs- und Betriebskosten. Auch an die Ausstattung des Laboratoriums werden geringere Ansprüche gestellt, da in der Regel lediglich elektrische Anschlüsse benötigt werden.

Nachteile bestehen vor allem im größeren Zeitbedarf, in oft höheren Nachweisgrenzen und in eingeschränkter Matrixtauglichkeit. Matrixeinflüsse sind aber auch bei den spektrometrischen Methoden nicht zu vernachlässigen. Bei der Spurenanalyse metallischer Kationen werden daher noch immer überwiegend spektrometrische Methoden verwendet, die Kationenchromatographie kommt meist nur als Validierungsmethode zum Einsatz.

Es gibt jedoch eine Reihe von Problemstellungen, bei denen die Kationenchromatographie bedeutende Vorteile aufweist. Zu nennen sind beispielsweise

- die simultane Bestimmung von Alkali- und Erdalkalimetallen bei gleichzeitiger, empfindlicher Erfassung von Ammonium und kurzkettigen Aminen,

- die Analyse von Übergangs- und Schwermetallen mit der Möglichkeit der Unterscheidung verschiedener Oxidationsstufen, sowie
- die Analyse von Komplexen - Unterscheidung der vorliegenden Elementspezies.

Spektrometrische und chromatographische Methoden müssen nicht zwangsläufig eine Konkurrenz zueinander darstellen, sie können sich bei komplizierteren Analysenproblemen auch ideal ergänzen, wie die zunehmende Anwendung von Kopplungstechniken zeigt.

Auf diese Weise können sowohl die Chromatographie als auch die Atomspektrometrie ihre Anwendungsgebiete erheblich erweitern. Eine vorgeschaltete Chromatographie ist in der Lage, den spektrometrischen Methoden Aussagen über Bindungsverhältnisse, Oxidationsstufen oder zugrunde liegende Elementspezies zu ermöglichen. Auf der anderen Seite stellt die Spektrometrie eine elementselektive Detektionsvariante in der GC und HPLC dar. Man erhält dreidimensionale Informationen, da die Intensität des analytischen Signals in Abhängigkeit von Retentionszeit und Wellenlänge bzw. Masse erfaßt wird.

Neben der fast schon klassischen Kopplung von Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS) werden auch Kopplungen der Ionenchromatographie mit der ICP-AES und der ICP-MS angewendet, die gerade in der Elementspeziesanalytik große Vorteile besitzen. Als Beispiele seien die Speziierung von Antimon in medizinischen Proben und von Aluminium in Pflanzenextrakten genannt [2,3].

Die Tatsache, daß die Ionenchromatographie inzwischen eine etablierte Methode ist, darf nicht zu der Annahme verleiten, daß bereits alle Entwicklungspotentiale ausgeschöpft sind. Lange Zeit wurden von den Anbietern kommerzieller Trennsäulen nur auf Routineanwendungen zugeschnittene Produkte entwickelt, die Adaption auf speziellere Analysenprobleme wurde lediglich durch Anpassung der Elutionssysteme versucht. In den letzten Jahren wurde bei der Entwicklung von Lösungen für anspruchsvollere Analysenprobleme zunehmend das Packungsmaterial der Trennsäulen mit in Betracht gezogen.

Bei der Anionenchromatographie ist der Hauptparameter für Optimierungen der stationären Phase die chemische Natur der funktionellen Gruppe, hier können die organischen Reste der quartären Ammoniumgruppe und damit deren Affinitäten zu verschiedenen Analytionen in einem weiten Bereich verändert werden. Das Grundgerüst besteht bei Anionenaustauschern meist aus einem hochquervernetzten Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymer.

Bei Kationenaustauschern ist die Bandbreite der verwendeten Grundgerüste größer, wie in Kapitel 3.1 näher beschrieben wird. Dieses ist bereits ein wichtiges Kriterium bei der Auswahl bzw. Entwicklung einer Trennsäule für ein gegebenes Analysenproblem. Im Gegensatz zu den Ammoniumgruppen der Anionenaustauscher können die kationischen Austauschgruppen nicht modifiziert werden, sondern müssen komplett gewechselt werden. Zur Auswahl stehen im wesentlichen nur die Sulfonsäure- und Carbonsäuregruppe, sowie verschiedene phosphorhaltige Gruppen. Zusätzlich besteht bei der Kationenchromatographie die Möglichkeit des Einsatzes nicht ionogener, sondern komplexierender Gruppen, wie z.B. Chelatbildner oder Kronenether.

Auch diese Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung einer neuen stationären Phase für analytische Trennsäulen. Ziel ist die Synthese eines Kationenaustauschers, der die simultane Bestimmung von Ammonium, sowie der Alkali- und Erdalkalimetalle innerhalb eines für Routineanwendungen akzeptablen Zeitfensters ermöglicht. Diese Fragestellung ist nicht neu und es gibt bereits Säulen, die dieses Trennproblem zu lösen vermögen.

Die ersten Trennsäulen, die dazu leidlich in der Lage waren, sind die in Kapitel 3.1.3 beschriebenen pellicularen Austauscher mit der stark sauren Sulfonsäuregruppe. Sie zeigen aber wie alle Austauscher mit Sulfonsäuregruppen zu große Affinitätsunterschiede zwischen den mono- und divalenten Kationen. Bessere Eigenschaften bezüglich dieses Trennproblems weisen die mit einem Polymer - meist Polybutadienmaleinsäure - beschichteten Kieselgele auf. Sie zeigen gute chromatographische Effizienzen und geringe Affinitätsunterschiede zwischen den unterschiedlich stark geladenen Kationen. Beide Ionenaustauschertypen sind aber mit erheblichen Nachteilen belastet: Sie sind nur begrenzt lagerfähig und vor allem hinsichtlich pH-Wert und Ionenstärke der Probenmatrizes und Eluentenzusammensetzungen nur eingeschränkt einsetzbar.

In jüngerer Zeit sind auch Materialien auf Kunstharzbasis entwickelt worden, die, ähnlich wie die Kieselgele, nachträglich mit einem Polymer beschichtet wurden, das bereits Carbonsäuregruppen enthält. Die Zusammensetzung dieses Polymers, sowie die Synthesebedingungen sind nur der Herstellerfirma bekannt. Wie aus den Beispielchromatogrammen in Abbildung 3-5 und Abbildung 3-6 ersichtlich ist, sind diese Materialien bereits gut geeignet, das genannte Trennproblem zu lösen.

Ziel dieser Arbeit ist es, einen Kationenaustauscher zu entwickeln, der den letztgenannten Materialien mindestens gleichwertig ist, sich aber wesentlich einfacher darstellen läßt. Der Syntheseweg soll mit möglichst geringem Aufwand hinsichtlich Spezialchemikalien und Reaktionsschritten auskommen.

Als Austauschermaterialien kommen nur hochquervernetzte Kunstharze mit kovalent gebundenen funktionellen Gruppen in Frage, da diese nicht den Einschränkungen hinsichtlich pH-Wert und Ionenstärke der Proben- und Eluentenzusammensetzung unterliegen.

Als Ausgangspolymere wurden sowohl verschiedene Divinylbenzol-Harze, als auch Materialien auf Methacrylat-Basis verwendet. Diese weisen in ihren Eigenschaften zum Teil große Unterschiede auf, die für den Einsatz als Packungsmaterialien in der HPLC von Bedeutung sind.

Wie bereits erwähnt, ist die Auswahl an funktionellen Gruppen in der Kationenchromatographie gering, die stark saure Sulfonsäuregruppe hat sich für die genannte Aufgabenstellung aufgrund der großen Affinitätsunterschiede zwischen mono- und divalenten Ionen u.a. bei den pellicularen Materialien bereits als wenig geeignet herausgestellt.

Die Carbonsäuregruppe dagegen hat sich bereits sowohl bei den beschichteten Kieselgelen als auch bei den beschichteten Kunstharzen für die genannte Aufgabenstellung bewährt. Daher wurde in dieser Arbeit überwiegend nach Synthesestrategien gesucht, die das Einführen der Carbonsäuregruppe als Ziel hatten. Zusätzlich wurden Phosphorsäureaustauscher synthetisiert, da diese ausgehend von einem Glycidylmethacrylatharz sehr einfach herzustellen sind (siehe Kapitel 5.3.3) und noch bisher unbekannte Eigenschaften bezüglich des genannten Trennproblems besitzen.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurden unterschiedliche Synthesestrategien verfolgt.

Zum einen wurden klassische organische Reaktionen, wie Friedel-Crafts-Acylierung, Oxidation und Umsetzung mit Phosphorsäure angewandt, um mittels polymeranaloger Reaktionen die Ausgangspolymere zu Kationenaustauschern umzusetzen. Die Reagenzien der genannten Reaktionen greifen dabei an unterschiedlichen chemischen Gruppierungen der Ausgangspolymere an. Bei der Friedel-Crafts-Acylierung handelt es sich um eine elektrophile aromatische Substitutionsreaktion, d.h. Angriffspunkt ist der aromatische Ring der Divinylbenzol-Harze, wobei aber auch vorhandene ungesättigte Seitenketten an der Reaktion teilnehmen können. Die eingesetzten Oxidationsmittel greifen bei aromatischen Systemen grundsätzlich die Seitenketten in der Benzylposition an, wobei hier unerheblich ist, wie lang die Seitenkette ist und ob sie ungesättigte Gruppen enthält. Die verwendete Umsetzung mit Phosphorsäure ist auf die Epoxigruppe des Glycidylmethacrylatbausteines beschränkt.

Zum anderen wurde die radikalische Graft-Copolymerisation eingesetzt, um mit verschiedenen Monomeren bzw. Monomergemischen, die bereits Carbonsäuregruppen enthalten, auf dem Ausgangspolymer Austauschgruppen zu fixieren. Diese Reaktion ist deshalb möglich, weil Polymere mit einem hohen Quervernetzer-Anteil noch eine große Anzahl ungesättigter Seitenketten enthalten, welche gute Angriffspunkte für Primärradikale oder Monomerradikale darstellen.

Prepolymere mit Carbonsäuregruppen wurden für den Graftprozeß nur zu Vergleichszwecken verwendet, bei der überwiegenden Anzahl der Synthesen wurden sie nicht eingesetzt. Zum einen existiert dieser Syntheseweg bereits, zum anderen soll nach Möglichkeit auf den Einsatz teurer Spezialchemikalien verzichtet werden. Weiterhin haben diese Prepolymere den Nachteil, daß deren Eigenschaften, besonders die Molekulargewichtverteilung, von Produktcharge zu Produktcharge teilweise erheblich differieren. Dieses ist bei der Entwicklung eines reproduzierbaren Synthesewegs unerwünscht.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Graft-Copolymerisation. Anhand der Optimierung der Reaktionsführung und der Variation der Monomere wird gezeigt, das bei geschickter Vorgehensweise mit vergleichsweise geringem Aufwand schwach saure Ionenaustauscher hergestellt werden können, die für die simultane Bestimmung von Ammonium, sowie der Alkali- und Erdalkalimetalle gut geeignet sind.

2 Grundlagen zur Chromatographie

Unter Chromatographie versteht man physikalisch-chemische Trennmethode, bei denen die Trennung von Stoffgemischen darauf beruht, daß sich zwischen einer stationären und einer mobilen Phase wiederholt Verteilungsgleichgewichte einstellen.

Die chromatographischen Methoden können nach verschiedenen Kriterien eingeteilt werden [4]:

- Nach dem Aggregatzustand der mobilen und der stationären Phase unterscheidet man:
 - GLC Gas-Liquid-Chromatography Gas-Flüssig-Chromatographie
 - GSC Gas-Solid-Chromatography Gas-Fest-Chromatographie
 - LLC Liquid-Liquid-Chromatography Flüssig-Flüssig-Chromatographie
 - LSC Liquid-Solid-Chromatography Flüssig-Fest-Chromatographie
- In der Praxis sind von diesen vier Methoden lediglich die GLC und die LSC bedeutsam. Sie sind üblicherweise gemeint, wenn von GC bzw. LC die Rede ist.
- Nach der Ausführungstechnik unterscheidet man Planarchromatographie (Dünnschicht- bzw. Papierchromatographie) und Säulenchromatographie (GC, HPLC, ...). Bei der Planarchromatographie erhält man „innere Chromatogramme“, da auf der Trennstrecke detektiert wird, bei der Säulenchromatographie spricht man von „äußeren Chromatogrammen“, da der Detektor nach der Säule von der mobilen Phase durchflossen wird.
- Innerhalb der Säulenchromatographie unterscheidet man noch nach der Versuchsausführung zwischen Frontal-, Verdrängungs- und Elutions-Chromatographie. Für analytische Zwecke ist lediglich die Elutions-Chromatographie relevant.
- Des weiteren kann nach dem Trennmechanismus unterschieden werden, z.B. Adsorptions-, Verteilungs-, Größenausschluß-, Ionenaustausch-Chromatographie, usw.

Die in der HPLC relevanten Trennmechanismen sollen im folgenden kurz vorgestellt werden, wobei die separate Behandlung nicht zu der Annahme verleiten soll, daß bei einer realen Trennmethode nur ein Mechanismus allein vorliegen muß.

2.1 Trennmechanismen in der HPLC

2.1.1 Adsorptionschromatographie

Unter Adsorption versteht man eine Grenzflächenreaktion zwischen einem gelösten Stoff (Adsorbat) und einem festen Stoff (Adsorbens), wobei als Folge dieser Reaktion eine Anreicherung des gelösten Stoffes an der Phasengrenzfläche eintritt [4].

Man unterscheidet bei der Adsorption zwischen der Physisorption und der Chemisorption. Bei der ersteren herrschen nur schwache van-der-Waals-Kräfte zwischen der Oberfläche des Adsorbens und dem Adsorbat. Der Vorgang ist ausreichend schnell und reversibel. Bei der Chemisorption werden zusätzlich (meist kovalente) Bindungen zwischen den beteiligten Stoffen aufgebaut. Dieser Vorgang verläuft zumeist irreversibel und kann daher für chromatographische Zwecke nicht eingesetzt werden. Deshalb ist, wenn von Adsorptionschromatographie die Rede ist, immer Physisorption gemeint.

In der Ausführung werden zwei Techniken unterschieden:

1. Bei der Normal-Phasen-Chromatographie dient als stationäre Phase ein relativ polares Material mit hoher spezifischer Oberfläche, meistens Kieselgel oder Aluminiumoxid. Als mobile Phase werden hier unpolare Lösungsmittel eingesetzt, die wasserfrei sein müssen. Dies bedeutet für die Praxis eine zusätzliche Fehlerquelle und einen erheblichen Kostenfaktor.
2. Bei der heute üblichen Reversed-Phase-Chromatographie wird eine unpolare stationäre Phase und eine polare mobile Phase verwendet. Die Umkehrung der Polarität der stationären Phase wird beispielsweise bei Kieselgelen durch Umsetzung der Hydroxy-Gruppen mit Verbindungen wie Dialkyldichlorsilanen erreicht. Auf diese Weise werden z.B. C18-Ketten kovalent auf dem Kieselgel gebunden. Als mobile Phase werden dann beispielsweise Methanol oder Acetonitril verwendet, bei denen dann ein geringer Wassergehalt keinen entscheidenden Einfluß auf das chromatographische System hat.

2.1.2 Größenausschlußchromatographie

Bei dieser Methode werden Probenmoleküle im Oligomer- und Polymerbereich aufgrund eines Siebeffektes nach der Größe getrennt. Das besondere dieser Methode liegt darin, daß die Analyten keinerlei physikalische oder chemische Wechselwirkungen mit der stationären Phase eingehen. Als stationäre Phase werden gequollene Polymere (oft Gele) oder auch anorganische Materialien mit Porenstruktur verwendet. Ist der Porendurchmesser für das jeweilige Molekül zu klein, so kann es nicht eindringen und wird mit der mobilen Phase weiter transportiert. Kleine Moleküle können einen größeren Porenbereich des

Packungsmaterials erreichen und eluieren daher nach größeren Molekülen. Die Eluentmoleküle sollten den gesamten Porenbereich durchdringen können. Das Besondere an dieser Methode ist, das sämtliche Probenmoleküle vor der Totzeit eluieren, daher muß die Trennsäule genügend lang und die Flußrate genügend niedrig gewählt werden.

2.1.3 Inverse Größenausschlußchromatographie

Die Größenausschlußchromatographie kann auch zur Charakterisierung von Packungsmaterialien verwendet werden. Invers ist hierbei lediglich die Fragestellung und die Art der Durchführung: Es wird hier nicht eine kalibrierte Säule verwendet, um unbekannte Stoffgemische zu vermessen, sondern die Porenstruktur unbekannter Säulenmaterialien soll über Chromatogramme von Substanzgemischen bekannter Größenverteilung aufgeklärt werden [5]. Da diese Methode zur Charakterisierung der meisten der in dieser Arbeit verwendeten Ausgangspolymere verwendet wurde, soll auf die Grundlagen etwas ausführlicher eingegangen werden.

Das Elutionsvolumen V_e einer Testsubstanz ist gemäß Gleichung 2-1 mit dem Porenvolumen V_p und dem Zwischenkornvolumen V_z verknüpft:

$$V_e = K \cdot V_p + V_z \quad \text{Gleichung 2-1}$$

Der allgemeine Verteilungskoeffizient K kann Werte zwischen Null und Eins annehmen. Für große Moleküle, die komplett ausgeschlossen werden, ist $V_e = V_z$ und daher $K = 0$, für totale Permeation ist $K = 1$, da $V_e = V_0 = V_p + V_z$. Der K -Wert einer Testsubstanz korreliert also mit dem Anteil des für diese Substanz zugänglichen Porenvolumens.

Um aus den K -Werten bzw. den Elutionsvolumina der jeweiligen Testsubstanzen nun Informationen über die Porengrößenverteilung des getesteten Packungsmaterials ableiten zu können, müssen den einzelnen Molekülgrößen bzw. -massen zugängliche Porenradien zugeordnet werden.

Ein gebräuchlicher Ansatz ist der nach Halasz et al. [6], hier werden empirisch den jeweiligen Molekulargewichten der Testsubstanzen gemäß Gleichung 2-2 zugängliche Porenradien, sogenannte Ausschlußwerte-Werte Φ , zugeordnet:

$$M = 0,225 \cdot \Phi^{1,7} \quad \text{bzw.:} \quad \Phi \cong 0,062 \cdot M^{0,59} \quad \text{Gleichung 2-2}$$

Die so erhaltenen Zahlenwerte für Φ haben die Einheit nm. Die Gleichungen wurden so gewählt, daß die Φ -Werte mit den Ergebnissen aus anderen Untersuchungsmethoden (BET-Methode, Hg-Porosimetrie) übereinstimmen. Diese Vergleichsmessungen wurden an Silicagelen mit engen Porengrößenverteilungen durchgeführt.

2.1.4 Ionenpaarchromatographie

Die Ionenpaarchromatographie ist die universellste Methode zur Trennung von Ionen. Man kann mit ihr im Prinzip alle Ionen trennen, da selektive Gegenionen und Modifier eingesetzt werden können [7]. Aufgrund dieser vielen veränderbaren Parameter ist es allerdings sehr aufwendig, eine optimierte, praxistaugliche Methode zu entwickeln. Als Trennsäulen werden gewöhnliche Reversed-Phase-Säulen verwendet (vergl. Kapitel 2.1.1).

Der Trennmechanismus der Ionenpaarchromatographie ist bis heute nicht endgültig aufgeklärt. Es werden in der Literatur zwei Modelle diskutiert:

1. Dem Analyt wird im Eluenten ein Gegenion angeboten, mit dem es sich zu einem Ionenpaar zusammenschließt. Durch Zusatz eines organischen Modifiers zum Eluenten wird die Dissoziation zurückgedrängt. Das entstandene Ionenpaar hat seinen ionischen Charakter verloren und kann als Neutralteilchen analog der Reversed-Phase-HPLC behandelt werden.
2. Die angebotenen Gegenionen lagern sich an der Oberfläche des Packungsmaterials der Trennsäule an, bilden dort in situ einen Ionenaustauscher und es können die Retentionsmodelle der Ionenaustauschchromatographie angewendet werden.

Gegenionen für Anionen können sein: NH_4^+ , NR_4^+ , Phosphoniumsalze.

Gegenionen für Kationen können sein: R-SO_3^- , $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COO}^-$, ROSO_3^- .

Allgemein gilt, dass für kleine Analytione große Gegenionen zu wählen sind und umgekehrt, um genügende, aber nicht zu lange Retentionszeiten zu bekommen.

2.1.5 Ionenausschlusschromatographie

Das Packungsmaterial für die Ionenausschlusschromatographie besteht in der Regel aus einem makroporösen, vollständig oberflächensulfonierten Polymer, welches daher einen stark sauren Kationenaustauscher mit hoher Kapazität darstellt [7], aber auch von Materialien mit quartären Ammoniumgruppen wird berichtet [8]. Die dissoziierten Sulfonsäuregruppen bilden eine negative Ladungsschicht (Donnan-Schicht), welche Anionen aus der umgebenden Lösung abstößt. Kationen können ebenfalls nicht eindringen, da sonst Ladungen getrennt würden. Die Donnan-Schicht kann daher nur von undissoziierten Verbindungen überwunden werden, die dann an der stationären Phase adsorbiert werden.

Die Ionenausschlusschromatographie dient vor allem der Bestimmung schwacher, meist organischer Säuren in Gegenwart von stark dissoziierten Mineralsäuren. Die Retention richtet sich nach dem pK_S -Wert des Analyten - Mineralsäuren eluieren im Totvolumen, schwächere Säuren entsprechend später.

2.1.6 Ionenaustauschchromatographie

Die stationäre Phase der Ionenaustauschchromatographie besteht aus, auf einem Grundgerüst fixierten, Austauschgruppen für die zu trennenden Ionen. Bei der Anionenchromatographie stellen diese funktionellen Gruppen meist stark basische, quartäre Ammoniumfunktionen mit unterschiedlichen organischen Resten dar, bei der Kationenchromatographie finden fast ausschließlich stark saure Sulfonsäuregruppen oder schwach sauren Carbonsäuregruppen Verwendung. Weitergehende Informationen zu den Packungsmaterialien für die Ionenaustauschchromatographie befinden sich in Kapitel 4. Das Besondere an diesem Trennmechanismus ist das Vorliegen einer definierten Austauschreaktion, die wie jede chemische Reaktion stöchiometrischen Gesetzen unterliegt. Dieser Ionenaustauschprozeß zwischen mobiler und stationärer Phase wird näher in Kapitel 2.4.1 beschrieben.

2.1.7 Simultane Ionenausschluß- und Ionenaustauschchromatographie

Es besteht die Möglichkeit, die beiden vorgenannten Trennmechanismen miteinander zu kombinieren, um sowohl Kationen als auch Anionen in einer gemeinsamen Messung zu bestimmen. Verwendet wird ein schwach saurer Kationenaustauscher auf Polymethacrylatbasis, der sowohl Anionenausschluß- als auch Kationenaustausch-Eigenschaften aufweist.

Bei Verwendung von starken Säuren als Eluent, z. B. Schwefelsäure, ist es möglich organische Anionen wie Formiat und Acetat sowie mono- und divalente Kationen wie Natrium, Magnesium und Calcium simultan zu bestimmen. Anionen von Mineralsäuren, sowie Ammonium und Kalium zeigen unter diesen Bedingungen Koelution [9, 10].

Bei Verwendung von organischen Säuren als Eluenten, z. B. Sulfosalicylsäure, ggf. in Kombination mit Weinsäure lassen sich sowohl anorganische Anionen sowie mono- und divalente Kationen simultan bestimmen [11].

Diese Methode wurde weiter optimiert, es wurde das Elutionssystem Sulfosalicylsäure und Kronenether entwickelt. Auf diese Weise lassen sich zusätzlich Ammonium und Kalium trennen [12], ein Beispielchromatogramm ist in Abbildung 2-1 dargestellt:

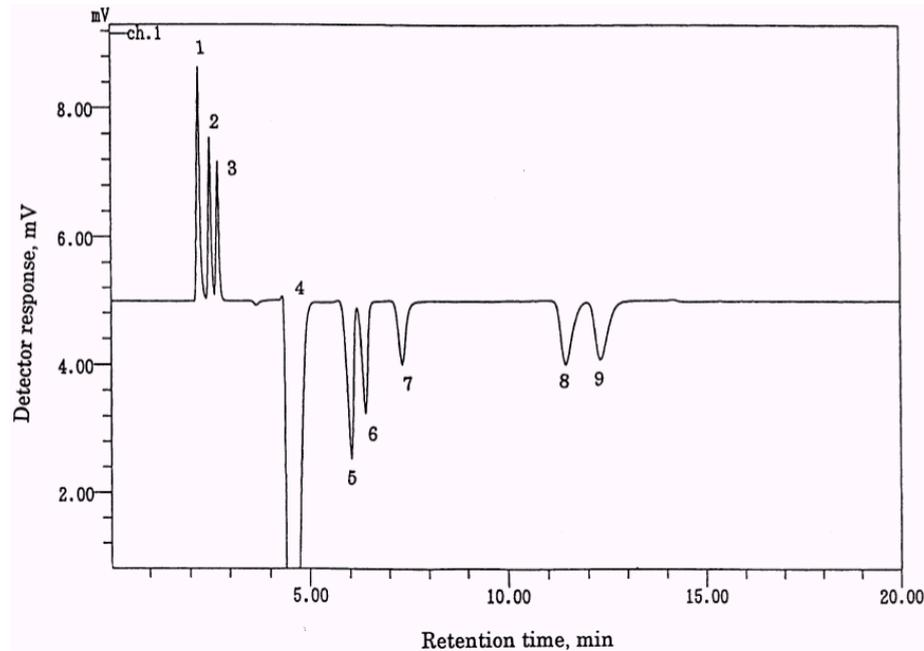


Abbildung 2-1: Trennung v. 1= SO_4^{2-} , 2= Cl^- , 3= NO_3^- , 5= Na^+ , 6= NH_4^+ , 7= K^+ , 8= Mg^{2+} , 9= Ca^{2+}
 4=Eluent-Dip; Säule: Tosoh TSKgel OA-PAK-A 15cmX7,8mm I.D.
 Eluent: 1,5mM Sulfosalicylsäure, 6mM 18-Krone-6 (pH 2,6), 1,5ml/min
 Detektion: Leitfähigkeit [12]

2.1.8 Bioaffinitätschromatographie

Hier ist eine hochspezifische biochemische Wechselwirkung die Ursache der Trennung. Solche Wechselwirkungen spielen sich zwischen Enzymen und Substraten und zwischen Antikörpern und Antigenen ab. Bei der Bioaffinitätschromatographie ist ein Reaktionspartner am Trägermaterial der stationären Phase immobilisiert, der andere ist der Analyt. Mit ihrer Hilfe lassen sich Proteine und Lipide in komplexen Mischungen nachweisen [4].

2.2 Größen zur Beurteilung der Güte von Trennvorgängen

Mit Ausnahme der Größenausschlusschromatographie stellt sich in der Chromatographie zwischen stationärer und mobiler Phase für jede Komponente wiederholt ein Verteilungsgleichgewicht ein [13]. Die folgenden Ausführungen gelten daher für diesen Trennmechanismus nicht!

Für eine Komponente A gilt:



Eine Trennung verschiedener Komponenten wird nur dann erreicht, wenn sich ihre Verteilungskoeffizienten D ausreichend voneinander unterscheiden. Dieser ist für eine Komponente A wie folgt definiert:

$$D_A = \frac{[A]_s}{[A]_m} \quad \text{Gleichung 2-4}$$

Je mehr das Verteilungsgleichgewicht einer Komponente zur Seite der stationären Phase verschoben ist, desto stärkere Retention zeigt sie und desto später verläßt sie die Trennstrecke. Eine Trennung wird also zeitaufgelöst in Form eines Chromatogrammes beobachtet.

2.2.1 Retention

Die Zeit, die von der Injektion einer Komponente bis zur Elution ihres Peakmaximums vergeht, bezeichnet man als Bruttorententionszeit t_{ms} . Sie setzt sich zusammen aus der Durchflußzeit der mobilen Phase t_m , auch Totzeit genannt und der Nettoretentionszeit t_s , welche der tatsächlichen Aufenthaltsdauer der Komponente an bzw. in der stationären Phase entspricht. Die Nettoretentionszeit läßt sich wie folgt berechnen:

$$t_s = t_{ms} - t_m \quad \text{Gleichung 2-5}$$

Die Totzeit ist die kürzeste Zeit, in der eine Probekomponente aus einem Phasensystem eluiert werden kann. Um die Größen t_m und t_s einer Komponente unabhängig von den Säulendimensionen und der Flußrate der mobilen Phase darstellen zu können, wurde eine dimensionslose Verhältniszahl, der Kapazitätsfaktor k' wie folgt definiert:

$$k' = \frac{t_s}{t_m} \quad \text{Gleichung 2-6}$$

Durch die Normierung der Nettoretentionszeit auf die Totzeit lassen sich verschiedene Trennsysteme besser miteinander vergleichen.

Definiert man über die lineare Wanderungsgeschwindigkeit einer Probekomponente und der linearen Strömungsgeschwindigkeit der mobilen Phase den Bruchteil der Analytmoleküle, die sich in der mobilen Phase aufhalten, so läßt sich der Kapazitätsfaktor auch als das Verhältnis der Anzahl der Analytmoleküle in der stationären Phase zu der Anzahl der Analytmoleküle in der mobilen Phase auffassen. Bindet man dann noch Gleichung 2-4 ein, so ergibt sich folgender Ausdruck [14]:

$$k' = \frac{t_s}{t_m} = \frac{n_s}{n_m} = \frac{c_s}{c_m} \cdot \frac{V_s}{V_m} = D \cdot \frac{V_s}{V_m} \quad \text{Gleichung 2-7}$$

Der Quotient V_s/V_m wird als Phasenvolumenverhältnis Φ bezeichnet, die Summe von V_s und V_m ist gleich dem Säuleninnenvolumen.

2.2.2 Selektivität

Der Selektivitätskoeffizient α ist das Verhältnis der Nettoretentionszeiten bzw. der Kapazitätsfaktoren der Signale zweier Komponenten A und B:

$$\alpha = \frac{t_{s_B}}{t_{s_A}} = \frac{k'_B}{k'_A} \quad \text{Gleichung 2-8}$$

Er gibt Auskunft darüber, inwieweit sich die Verteilungskoeffizienten D_B und D_A in dem verwendeten Phasensystem voneinander unterscheiden.

Der Selektivitätskoeffizient hat aber nur eine eingeschränkte Aussagekraft, da in seine Berechnung nicht die Signalbreite eingeht. Bei gleichen Selektivitäten können die Signale trotz gleicher Entfernung ihrer Maxima je nach deren Breite mehr oder weniger stark überlappen.

2.2.3 Effizienz

Ein Maß für die Signalbreite ist die Effizienz einer Trennsäule, sie wird als theoretische Bodenzahl N angegeben. Die Bodenzahl läßt sich am einfachsten aus der Bruttoretentionszeit und der Halbwertsbreite eines Gauß-Signals, aber auch aus anderen Größen berechnen, wie in Gleichung 2-9 gezeigt wird:

$$N = \left(\frac{t_{ms}}{\sigma} \right)^2 = 16 \cdot \left(\frac{t_{ms}}{w} \right)^2 = 5,54 \cdot \left(\frac{t_{ms}}{b_{0,5}} \right)^2 \quad \text{Gleichung 2-9}$$

Die Zusammenhänge zwischen den Größen σ , w und $b_{0,5}$ gehen aus Abbildung 2-3 hervor. Verwendet man anstatt der Bruttoretentionszeit in Gleichung 2-9 die Nettoretentionszeit, so erhält man die effektive theoretische Bodenzahl N_{eff} .

Zeigen die Analytsignale deutliche Abweichungen von der idealen Gauß-Form, so ist eine modifizierte Gleichung zu verwenden. Diese stammt aus der Momentenmethode [15] und bezieht den in Kapitel 2.2.5 beschriebenen Tailingfaktor T mit ein:

$$N = 41,7 \cdot \frac{(t_{ms}/b_{0,1})^2}{T + 1,25} \quad \text{Gleichung 2-10}$$

Auf das zugehörige Trennstufenmodell wird in Kapitel 2.3.2 näher eingegangen.

2.2.4 Auflösung

Ziel einer chromatographischen Trennung ist die ausreichende Auflösung der gewünschten Analyten bei möglichst kurzen Analysenzeiten. Die Auflösung wird wie folgt berechnet:

$$R = \frac{t_{ms_B} - t_{ms_A}}{\frac{1}{2}(w_A + w_B)} = \frac{2 \cdot \Delta t_{ms}}{w_A + w_B} \quad \text{Gleichung 2-11}$$

Sie hat eine deutlich größere Aussagekraft als die Selektivität, da bei ihr die Signaltbreite berücksichtigt wird. Die Peakbasisbreite w eines Peaks kann graphisch durch Anlegen von Tangenten durch die Wendepunkte ermittelt werden, wie in Abbildung 2-2 gezeigt wird. Sie beträgt bei einem Gauß-Signal die vierfache Standardabweichung ($w = 4 \sigma$).

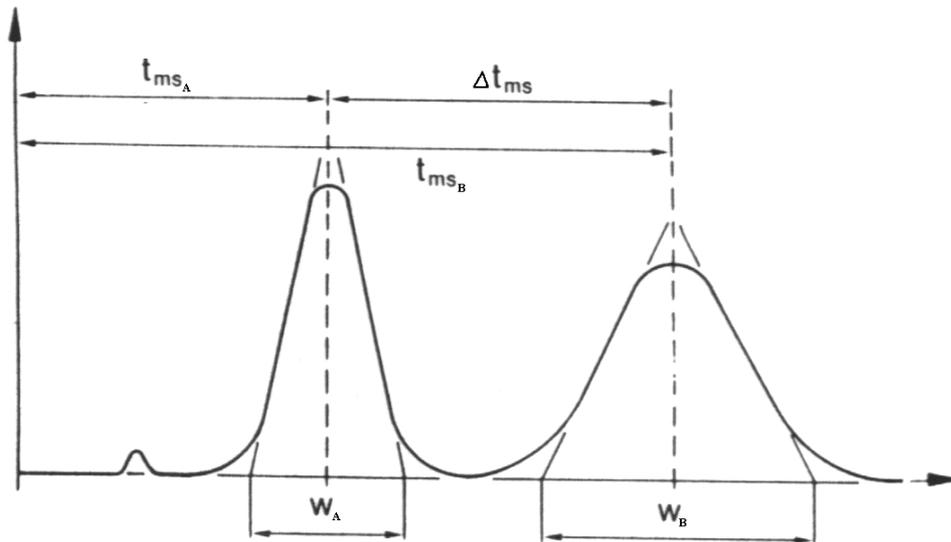


Abbildung 2-2: Bestimmung der Auflösung eines Peakpaares [7]

Ab einer Auflösung von $R=0,5$ kann ein Signal noch als aus zwei Komponenten bestehend erkannt werden. Voraussetzung ist, daß die zugrunde liegenden Einzelsignale jeweils ideale Gaußform aufweisen. Für eine quantitative Bestimmung ist eine Auflösung von mindestens $R=1,5$ nötig, deutlich größere Werte führen aber zu unnötig langen Analysenzeiten.

Die Auflösung kann verbessert werden, indem - durch Erhöhung der Effizienz - die Peakbasisbreiten bei konstanter Retentionszeit verringert werden, oder die Selektivität bei gleichbleibender Peakbreite erhöht wird. Aus Gleichung 2-11 kann folgender Zusammenhang zwischen den chromatographischen Größen α , k' , N und R abgeleitet werden:

$$R = \frac{1}{4} \cdot \frac{\alpha - 1}{\alpha} \cdot \frac{k'}{1 + k'} \cdot \sqrt{N} \quad \text{Gleichung 2-12}$$

Aus der Gleichung 2-12 geht hervor, daß die Auflösung zweier benachbarter Peaks durch Vergrößerung der Selektivität einfacher verbessert werden kann, als durch die Verringerung der Peakbasisbreite. Dies ist der Fall, weil die Effizienz nur mit dem Betrag der Wurzel in die Gleichung eingeht. Um Trennungen in möglichst kurzen Analysenzeiten zu erzielen, wäre es allerdings zweckmäßiger, eine möglichst effiziente Trennsäule zu verwenden.

2.2.5 Peakasymmetrie

Die Form eines Peaks in einem Chromatogramm läßt sich im Idealfall durch eine Gauß-Kurve beschreiben. Diese Form ergibt sich aufgrund von Strömungs- und Diffusionsvorgängen, die das ursprünglich rechteckige Injektionssignal des aufgegebenen Substanzgemisches in axialer Richtung aufweiten. Aufgrund der beteiligten Diffusionsvorgänge werden die Peaks um so breiter (und flacher), desto länger sie auf der Trennstrecke verweilen. Abbildung 2-3 zeigt eine Gaußverteilung mit den zugehörigen Kenngrößen:

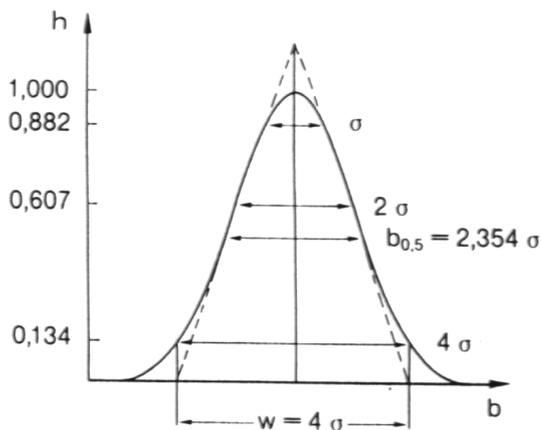


Abbildung 2-3: Ein Gauß-Signal [7]

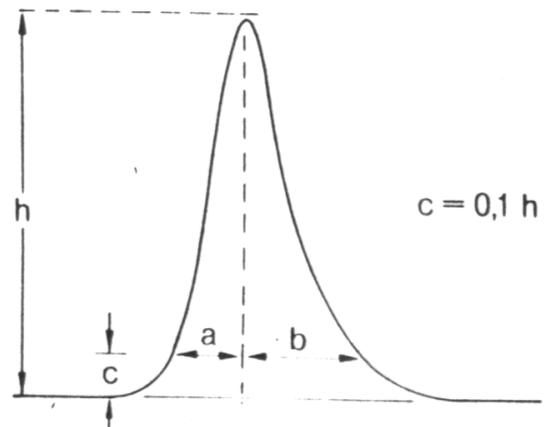


Abbildung 2-4: Der Tailingfaktor [7]

In der Praxis gibt es jedoch oft Abweichungen von der idealen Form. Die Signale steigen schneller an als sie wieder zur Basislinie abfallen oder umgekehrt. Diese Asymmetrien, die als Tailing bzw. Fronting bezeichnet werden, lassen sich z.B. auf nicht-lineare Adsorptionsisothermen zurückführen. Beim Tailing, wie es in Abbildung 2-4 gezeigt ist, bedeutet das, daß die Substanz bei hohen Konzentrationen schneller über die Säule wandert, als bei niedrigen. Einmal hinter das Peakmaximum zurückgefallene Anteile können dieses nicht wieder einholen. Das Fronting läßt sich im allgemeinen darauf zurückführen, daß ein Teil der Analytmoleküle eine nicht mehr ausreichende Anzahl an geeigneten Adsorptionsplätzen vorfindet und dadurch das Peakmaximum überholt. Ursache hierfür ist entweder eine Überladung der Säule oder es liegen Adsorptionsplätze unterschiedlicher Natur vor. Der Grad der Asymmetrie, auch als Tailingfaktor T bezeichnet, berechnet sich nach:

$$T = \frac{b}{a} \quad \text{Gleichung 2-13}$$

Dabei sind a und b die in Abbildung 2-4 eingezeichneten Strecken in einer Höhe von 10 % der Peakhöhe. Beim Fronting ist $T < 1$, beim Tailing ist $T > 1$.

2.3 Modellvorstellungen zum chromatographischen Trennvorgang

Es gibt im wesentlichen drei unterschiedliche Modellvorstellungen zum chromatographischen Trennvorgang, die kinetische Theorie, das Trennstufenmodell und die dynamische Theorie [1].

2.3.1 Die kinetische Theorie

Die kinetische Theorie ist mittlerweile ohne jegliche Bedeutung. Es wird das Verhalten einzelner Moleküle innerhalb des chromatographischen Systems hinsichtlich deren Wanderung in Richtung der mobilen Phase und des Überganges zwischen mobiler und stationärer Phase betrachtet. Befinden sich die Moleküle in der mobilen Phase, so haben alle die gleiche Geschwindigkeit. Je nach Affinität einer Molekülart zur stationären Phase hat diese dort unterschiedlich lange Verweilzeiten.

Die chromatographische Trennung wird also als Kombination kinetischer Vorgänge (Adsorption, Verteilung, Desorption) betrachtet, wobei nicht vorausgesetzt wird, daß für jeden Teilprozeß eine Gleichgewichtseinstellung stattfindet. Daher sind hier Abweichungen von der Gaußverteilung zulässig.

2.3.2 Das Trennstufenmodell

Beim Trennstufenmodell wird die Trennsäule - in Anlehnung an die Beschreibung einer Destillationskolonne - in diskrete Abschnitte (Böden, bzw. Trennstufen) unterteilt, in denen jeweils eine Gleichgewichtseinstellung des betrachteten Analyten zwischen stationärer und mobiler Phase erfolgt. Diese Gleichgewichtsbedingung verlangt das Auftreten von Gauß-Signalen in der Chromatographie. Die theoretische Trennstufenzahl N ist charakteristisch für eine Trennsäulen-Analyt-Kombination. Sie läßt sich aus den chromatographischen Daten, wie bereits in Kapitel 2.2.3 ausgeführt, berechnen. Die Trennstufenhöhe H ist über die Säulenlänge mit der Trennstufenzahl N verknüpft, bzw. läßt sich auch direkt über die Varianz und Säulenlänge berechnen:

$$H = \frac{L}{N} = \frac{\sigma^2}{L} \quad \text{Gleichung 2-14}$$

Das Trennstufenmodell ist jedoch nur ein formales Modell, da es die tatsächlichen physikalischen Vorgänge der Chromatographie und die Tatsache, daß es nicht zu einer vollständigen Gleichgewichtseinstellung kommen muß, nicht berücksichtigt. Es liefert keine Aussagen über experimentell zugängliche Parameter, wie z.B. Partikeldurchmesser, Fließgeschwindigkeit und Diffusionskoeffizienten.

2.3.3 Die dynamische Theorie

Die dynamische Theorie ist eine Weiterentwicklung des Trennstufenmodells. Sie berücksichtigt Unregelmäßigkeiten in der Säulenpackung (Term A), Longitudinaldiffusion (Term B) und die Querdiffusion und Stoffaustauschverzögerung (Term C). Diese Effekte bewirken eine Erhöhung der Trennstufenhöhe und damit eine Signalverbreiterung. Es wurde folgender allgemeiner Ansatz gewählt (van-Deemter-Gleichung):

$$H = A + \frac{1}{u} \cdot B + u \cdot C \quad \text{Gleichung 2-15}$$

Der Packungsfaktor A ist unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit der mobilen Phase. Er beschreibt den Einfluß des Mehrwegeeffektes auf die Signalverbreiterung. Diese Streudiffusion, auch Eddy-Diffusion genannt, wird durch Unregelmäßigkeiten in der Säulenpackung hervorgerufen. Der mathematische Ausdruck dafür lautet:

$$A = 2 \cdot \lambda \cdot d_p \quad \text{Gleichung 2-16}$$

λ = statistische Unregelmäßigkeit der Packung

d_p = Partikeldurchmesser

Der Term A wird klein für eine homogen gepackte Packung mit kleinem und einheitlichem Partikeldurchmesser.

Der Einfluß der Longitudinaldiffusion B ist abhängig von der Verweilzeit der Moleküle in der mobilen Phase und damit umgekehrt proportional zur Strömungsgeschwindigkeit u. Der mathematische Ausdruck lautet:

$$B = 2 \cdot \gamma \cdot D_m \quad \text{Gleichung 2-17}$$

γ = Labyrinthfaktor

D_m = Diffusionskoeffizient des Analyten in der mobilen Phase

Der Einfluß der Longitudinaldiffusion ist in der Flüssigkeitschromatographie eher gering, da in kondensierter Phase die Diffusionskoeffizienten klein sind.

Der Massenübergangsterm C ist proportional zur Strömungsgeschwindigkeit und lautet:

$$C = \frac{16 \cdot k'}{\pi \cdot (1 + k')} \cdot \frac{dp^2}{D_s} \quad \text{Gleichung 2-18}$$

D_s = Diffusionskoeffizient des Analyten in der stationären Phase

Er beschreibt die Querdiffusion und die Stoffaustauschverzögerung beim Phasenübergang, welche die spontane Gleichgewichtseinstellung verhindern. Das ist vor allem auf den mit

endlicher Geschwindigkeit verlaufenden, diffusionskontrollierten Massentransport zwischen stationärer und mobiler Phase zurückzuführen. In der mobilen Phase gelöste Moleküle wandern ständig weiter, während die aus der stationären Phase zurückkehrenden Moleküle sich mit einer Verzögerung wieder einordnen. Diese Verzögerung ist nicht für jeden Phasenübergang identisch und führt zu einer Bandenverbreiterung, die mit der Zahl der Phasenübergänge und der Strömungsgeschwindigkeit zunimmt. Dieser Vorgang ist schematisch in Abbildung 2-5 dargestellt:

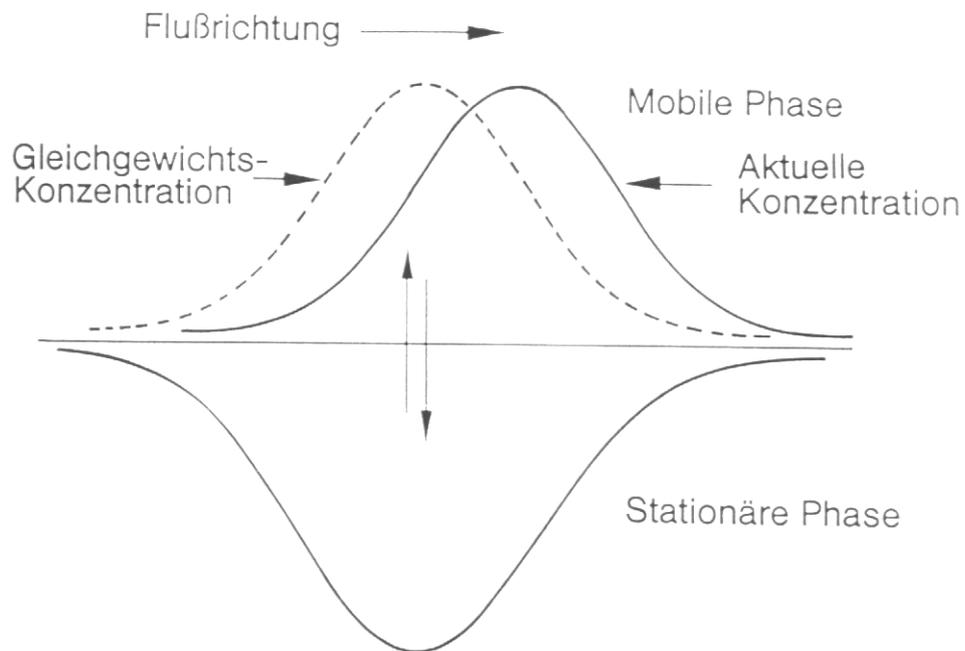


Abbildung 2-5: Stoffaustauschverzögerung beim Phasenübergang [7]

Die genannten Einflüsse werden in der van-Deemter-Gleichung (Gleichung 2-15) zusammengefaßt. Trägt man die so berechnete Trennstufenhöhe gegen die Fließgeschwindigkeit auf, erhält man eine hyperbelartige Kurve. Ihr Minimum gibt die optimale Flußrate für das Trennsystem an [16]:

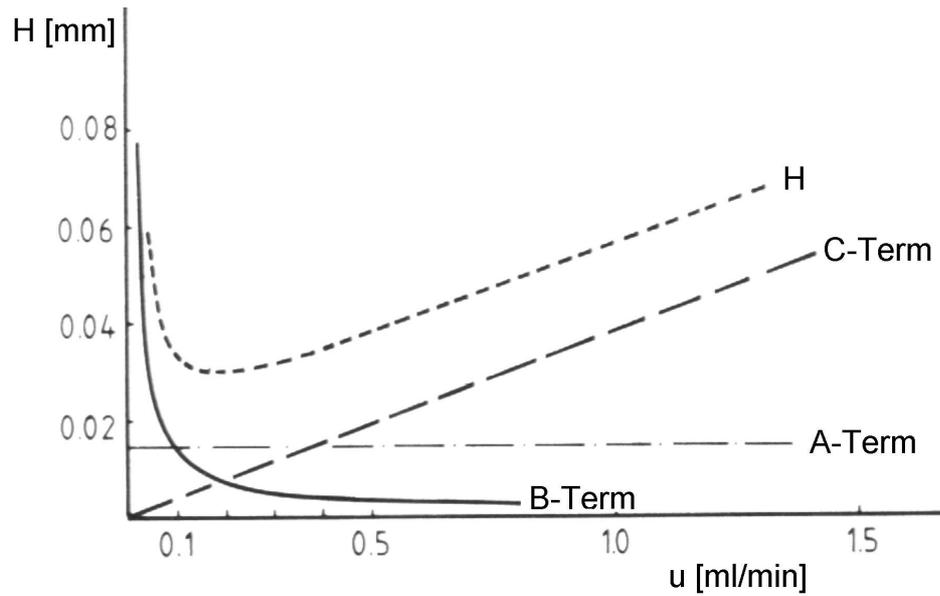


Abbildung 2-6: Graphische Darstellung der van-Deemter-Gleichung [16]

In der Praxis werden meist höhere Flußraten verwendet (z.B. 1 ml/min), da der Verlust an Trennleistung tolerierbar und der Zeitgewinn deutlich ist.

2.4 Ionenaustauschchromatographie als Variante der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

2.4.1 Der Ionenaustauschprozeß

Die stationäre Phase der Ionenaustausch-Chromatographie besteht aus einem Grundgerüst, an welches geladene funktionelle Gruppen gebunden sind. In der Nähe befinden sich die entsprechenden Gegenionen aus dem Eluenten. Wird ein Gegenion durch ein Analyt ion ausgetauscht, so wird dieses kurzzeitig an der Austauschfunktion zurückgehalten. Diese Zeitspanne ist abhängig von der Affinität des Analyt ions zur funktionellen Gruppe. Da verschiedene Analyt ionen unterschiedliche Affinitäten zu diesen funktionellen Gruppen aufweisen, können so Substanzgemische aufgetrennt werden. Bei einem Kationenaustausch mit einer verdünnten Säure als Eluenten gilt für jeden einfach geladenen Analyt A^+ folgendes Gleichgewicht [1]:



Die Indizes s und m stehen für stationäre und mobile Phase.

Das Gleichgewicht läßt sich unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes durch die thermodynamische Gleichgewichtskonstante $K_{A,H}$ beschreiben:

$$K_{A,H} = \frac{[A_s^+][H_m^+]\gamma_{A_s^+}\gamma_{H_m^+}}{[A_m^+][H_s^+]\gamma_{A_m^+}\gamma_{H_s^+}} \quad \text{Gleichung 2-20}$$

Im Austauscher sind keine Aktivitäten bestimmbar. Diese können aber aufgrund der starken Verdünnung in guter Näherung gleich Eins gesetzt werden.

Die Konzentrationen in Gleichung 2-20 lassen sich in einem Batch-Versuch ermitteln. Dazu wird eine bekannte Menge Austauscher material mit einer Lösung ins Gleichgewicht gebracht, die bekannte Konzentrationen an H^+ und A^+ enthält. Nach der Gleichgewichtseinstellung können die Konzentrationen in der stationären und mobilen Phase bestimmt werden.

Für jedes Analyt-Ion (hier A^+) wird ein Verteilungskoeffizient D definiert:

$$D_A = \frac{[A^+]_s}{[A^+]_m} \quad \text{Gleichung 2-21}$$

Haben Gegenionen und Analyt-Ionen unterschiedliche Ladungen, z.B. H^+ und C^{2+} , so muß dies berücksichtigt werden. Analog Gleichung 2-19 und Gleichung 2-20 gilt für ein zweifach geladenes Kation C^{2+} unter Vernachlässigung der Aktivitäten [1]:



$$K_{C,H} = \frac{[C_s^{2+}][H_m^+]^2}{[C_m^{2+}][H_s^+]^2} \quad \text{Gleichung 2-23}$$

Die Konstante $K_{C,H}$, auch Elektroselektivität genannt, ist von der Konzentration der Ionen in der mobilen Phase im Vergleich zur lokalen Konzentration der Austauschgruppen im Packungsmaterial abhängig. Ist die Konzentration der mobilen Phase höher, so werden gemäß dem Prinzip des kleinsten Zwanges nach Le-Chatelier bevorzugt Teilchen mit geringerer Ladung am Austauschermaterial lokalisiert, da so die Gesamtkonzentration der Ionen in der mobilen Phase abnimmt. Bei einer verdünnten mobilen Phase werden entsprechend die höher geladenen Teilchen ausgetauscht. Dieses Phänomen kann bei entsprechend starker Variation der Eluentenkonzentration zu einer Selektivitätsumkehr einzelner Analytenpaare führen.

2.4.2 Retentionsmodelle in der Kationenchromatographie

Es wurden zahlreiche Retentionsmodelle entwickelt, um von den in Kapitel 2.2 genannten makroskopischen Größen ($t_{m,s}$, k' , α , ...) Rückschlüsse auf die auf molekularer Ebene ablaufenden Vorgänge zu ermöglichen. Das Ziel solcher Modellvorstellungen ist es, die chromatographische Trennleistung für eine beliebige Trennsäulen / Eluenten - Kombination vorhersagen zu können.

Im einfachsten Fall wird das Modell der gleichionischen Verdrängung bei isokratischer Elution verwendet. Der Eluent enthält nur ein einziges Kation und die Anzahl der Austauschgruppen der Trennsäule wird durch die Kapazität Q definiert.

Der zugrunde liegende Ionenaustauschprozeß wurde bereits im Kapitel 2.4.1 vorgestellt, verallgemeinert wird hier für das Elution E^{y+} und für das Analyt A^{x+} geschrieben. Aus Gleichung 2-19 und Gleichung 2-20 folgt damit:



$$K_{A,E} = \frac{[A_s^{x+}]^y [E_m^{y+}]^x \gamma_{A_s^{x+}}^y \gamma_{E_m^{y+}}^x}{[A_m^{x+}]^y [E_s^{y+}]^x \gamma_{A_m^{x+}}^y \gamma_{E_s^{y+}}^x} \quad \text{Gleichung 2-25}$$

Aus den bereits erwähnten Gründen werden die Aktivitäten gleich Eins gesetzt. Um nun eine Verknüpfung des Massenwirkungsgesetzes mit apparativen und chromatographisch zugänglichen Größen zu erreichen, substituiert man die Konzentrationen des Analytens A^{x+} durch den Verteilungskoeffizienten D_A und den Retentionsfaktor k_A :

$$D_A = \frac{[A_s^{x+}]}{[A_m^{x+}]} \quad \text{Gleichung 2-4}$$

$$k'_A = D_A \frac{V_s}{V_m} \quad \text{Gleichung 2-7}$$

Nach Umformen ergibt sich damit aus Gleichung 2-25:

$$K_{A,E} = \left(k'_A \frac{V_m}{V_s} \right)^y \left(\frac{[E_m^{y+}]}{[E_s^{y+}]} \right)^x \quad \text{Gleichung 2-26}$$

Da die Konzentration der Elutionen wesentlich höher ist als die der Analytionen, kann man davon ausgehen, daß nahezu alle Austauschplätze der Trennsäule von Elutionen belegt sind. Die meßtechnisch nicht erfassbare Eluentkonzentration in der stationären Phase kann somit gemäß Gleichung 2-27 durch die Kapazität der Trennsäule ersetzt werden, daraus folgt dann Gleichung 2-28:

$$Q = y[E_s^{y+}] \quad \text{Gleichung 2-27}$$

$$K_{A,E} = \left(k'_A \frac{V_m}{V_s} \right)^y \left(\frac{Q}{y} \right)^{-x} [E_m^{y+}]^x \quad \text{Gleichung 2-28}$$

Löst man Gleichung 2-28 nun nach dem Retentionsfaktor k'_A auf, so erhält man den für die Ionenchromatographie sehr wichtigen quantitativen Zusammenhang zwischen dem Retentionsfaktor und den experimentell zugänglichen Parametern Austauschkapazität und Eluentkonzentration:

$$k'_A = \frac{V_s}{V_m} (K_{A,E})^{\frac{1}{y}} \left(\frac{Q}{y} \right)^{\frac{x}{y}} [E_m^{y+}]^{-\frac{x}{y}} \quad \text{Gleichung 2-29}$$

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird diese Gleichung meist in der logarithmierten Form verwendet:

$$\log k'_A = \frac{1}{y} \log K_{A,E} + \frac{x}{y} \log \frac{Q}{y} + \log \frac{V_s}{V_m} - \frac{x}{y} \log [E_m^{y+}] \quad \text{Gleichung 2-30}$$

Variiert man nun lediglich die Eluentkonzentration, um z.B. bei einer vorgegebenen Säule ein Trennproblem zu optimieren, so vereinfacht sich Gleichung 2-30 erheblich, da für diesen Fall die ersten drei Terme zu einer Konstanten C zusammengefaßt werden können:

$$\log k'_A = C - \frac{x}{y} \log [E_m^{y+}] \quad \text{Gleichung 2-31}$$

Die doppelt logarithmische Auftragung dieser Gleichung ergibt eine Gerade mit dem Achsenabschnitt C und der Steigung $-x/y$. Sie ist aber auf die Anwendung auf niederkapazitive Säulen und verdünnte Eluenten beschränkt, da die sonst anfangs gemachten Annahmen, z.B. bezüglich der Vernachlässigung der Aktivitäten nicht zutreffen.

Wendet man dieses Retentionsmodell nun auf ein Trennproblem an, z.B. die Trennung der Kationen A^{x+} und B^{z+} , so kann auch für den Selektivitätskoeffizienten $\alpha_{A,B}$ über das Massenwirkungsgesetz ein mathematischer Zusammenhang hergeleitet werden. Das Analyt B konkurriert analog der bisherigen Ausführungen mit dem Elution E um die Austauschplätze, aber auch mit dem Analyt A. Auf diesen Vorgang kann entsprechend das Massenwirkungsgesetz angewendet werden:

$$K_{A,B} = \frac{[A_s^{x+}]^z [B_m^{z+}]^x}{[A_m^{x+}]^z [B_s^{z+}]^x} \quad \text{Gleichung 2-32}$$

Setzt man hier ebenfalls Gleichung 2-4 und Gleichung 2-7 ein, so erhält man für den Selektivitätskoeffizienten folgenden Ausdruck:

$$\alpha_{A,B} = \frac{k'_A}{k'_B} = \frac{[A_s^{x+}][B_m^{z+}]}{[A_m^{x+}][B_s^{z+}]} \quad \text{Gleichung 2-33}$$

Durch Umformen erhält man zwei Geradengleichungen für den logarithmierten Selektivitätskoeffizienten:

$$\log \alpha_{A,B} = \frac{1}{z} \log K_{A,B} + \frac{x-z}{z} \log \left(\frac{k'_B V_m}{V_s} \right) \quad \text{Gleichung 2-34}$$

$$\log \alpha_{A,B} = \frac{1}{x} \log K_{A,B} + \frac{x-z}{x} \log \left(\frac{k'_A V_m}{V_s} \right) \quad \text{Gleichung 2-35}$$

Tragen die beiden Analyten die gleiche Ladung ($x=z$), so entfällt der zweite Term der beiden Gleichungen und sie werden identisch:

$$\log \alpha_{A,B} = \frac{1}{x} \log K_{A,B} = \frac{1}{z} \log K_{A,B} \quad \text{Gleichung 2-36}$$

Laut dieser Gleichungen hängt die Selektivität für den Fall gleichgeladener Analyten A und B nur von der Gleichgewichtskonstanten $K_{A,B}$ und dem Betrag der Ladung x bzw. z ab. Bei unterschiedlich geladenen Analyten spielt zusätzlich noch das Phasenvolumenverhältnis eine Rolle und die beiden Retentionsfaktoren k'_a und k'_b sind nicht mehr unabhängig voneinander [14]. Eine Abhängigkeit der Selektivität von der Ladung und der Konzentration des Elutions geht aus den Gleichungen nicht direkt hervor. Diese Unabhängigkeit gilt jedoch nicht für unterschiedlich geladene Ionen, da die Retentionsfaktoren zum einen wie bereits erwähnt nicht unabhängig voneinander sind und zum anderen gemäß Gleichung 2-31 ihrerseits eine ladungsabhängige Funktion der Eluentenkonzentration sind. Berücksichtigt man dies, so steht das hergeleitete Retentionsmodell nicht im Widerspruch zu der in Kapitel 2.4.1 beschriebenen Elektroselektivität.

2.5 Aufbau einer HPLC-Apparatur

Eine HPLC-Apparatur kann in vier Hauptkomponenten unterteilt werden:

- Pumpe
- Injektor zur Probenaufgabe
- Trennsäule
- Detektor

Die folgende Abbildung stellt den schematischen Aufbau eines Hochleistungsflüssigkeits-Chromatographen dar:

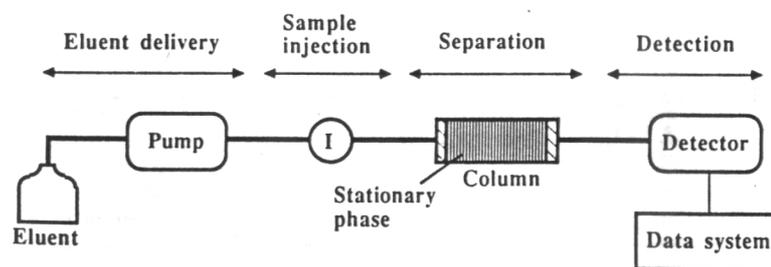


Abbildung 2-7: Prinzipieller Aufbau einer HPLC-Apparatur [14]

2.5.1 Die Pumpe

Durch die kleine Partikelgröße der stationären Phase baut sich ein erheblicher Staudruck auf, der von der Pumpe kompensiert werden muß. Dabei sollte die Pumpe die mobile Phase mit konstantem Druck und konstanter Strömungsgeschwindigkeit durch die stationäre Phase fördern. Aufgrund des hohen Staudruckes von üblicherweise 50 bis 250bar kommen praktisch nur Kolbenpumpen in Frage, die trotz ausgeklügelter Kolbensteuerung immer eine gewisse Restpulsation erzeugen. Daher wird in der Praxis noch ein Pulsationsdämpfer nachgeschaltet, um diese zu minimieren.

2.5.2 Das Injektionsventil

Das Probeneinlaßsystem hat die Aufgabe, die Probe in das unter hohem Druck stehende System zu bringen. Dieser Vorgang darf keine Druck- und Strömungsschwankungen hervorrufen. Eine Probenschleife bekannten Volumens wird mit Hilfe einer Spritze im drucklosen Zustand befüllt. Durch das Umstellen eines Mehrwegeventils wird die Probe dann in das System eingekoppelt und durch die mobile Phase in die Säule transportiert. Das Volumen der Probenschleife bewegt sich üblicherweise zwischen 10µl und 500µl.

2.5.3 Die Trennsäule

Der druckstabile Säulenkörper einer HPLC-Säule besteht aus Edelstahl oder Kunststoff. Die Art der jeweils verwendeten Packungsmaterialien wurde bereits bei der Beschreibung der einzelnen Trennmechanismen aufgeführt. Die idealerweise sphärischen Teilchen haben einen Durchmesser zwischen 5 und 25µm mit einer möglichst engen Größenverteilung. Das Porenvolumen liegt im allgemeinen zwischen 0,2 und 2mL/g und die spezifische Oberfläche beträgt 50 bis 500m²/g.

2.5.4 Der Detektor

Der Detektor soll erkennen, wann eine Substanzbande aus der Säule eluiert. Er muß die Änderung der Zusammensetzung der mobilen Phase feststellen können, diese Information in ein elektrisches Signal umwandeln und das Signal dem Integrator oder PC zur Verfügung stellen

Folgende Eigenschaften sind bei Detektoren von besonderer Bedeutung:

1. Konzentrations- oder Massenflußabhängigkeit

Die konzentrationsabhängigen Detektoren erzeugen ein Signal, daß proportional zur Konzentration eines Analyten im Eluat (die aus der Säule austretende, aufgetrennte Probe in der mobilen Phase) ist. Bei den massenabhängigen Detektoren besteht die Proportionalität zwischen dem Signal und dem Massenstrom (Anzahl der Probenmoleküle oder -Ionen pro Zeiteinheit).

2. Empfindlichkeit

Der Detektor sollte eine hohe Empfindlichkeit aufweisen. Die Steigung einer Kalibriergeraden entspricht der Empfindlichkeit eines Analyseverfahrens.

3. Noise (Rauschen)

Unter dem Rauschen eines Detektors versteht man die Schwankungen des Signals, die beim Aufnehmen der Basislinie bei hoher Empfindlichkeit sichtbar werden. Das Rauschen wird durch mehrere Einflüsse verursacht: Verunreinigungen oder Luftbläschen in der mobilen Phase, Schwankungen der Umgebungstemperatur oder des Druckes, Netzstörungen, Pulsation der Pumpe, ... Je kleiner das Rauschen ist, um so größer wird das Signal/Rausch-Verhältnis und um so niedriger wird die Nachweisgrenze.

4. Linearer Bereich

Ein idealer Detektor gibt sowohl bei großen wie auch bei kleinen Analytmengen ein Signal, dessen Fläche und Höhe der injizierten Substanzmenge proportional ist. Der Konzentrationsbereich, in dem das zutrifft, heißt linear-dynamischer Bereich. Oberhalb dieses Bereiches zeigen Detektoren ein Abflachen der Kalibrierfunktion.

5. Zeitkonstante

Die Zeitkonstante ist ein Maß für die Schnelligkeit der Registrierung eines Signals. In der HPLC sollte die Zeitkonstante nicht größer als 0,1 Sekunden sein.

Die Auswahl eines Detektors erfolgt in Abhängigkeit von den Eigenschaften der Analyten und der geforderten Nachweisgrenze. In der HPLC finden folgende Detektoren üblicherweise Verwendung:

- UV/VIS, variable Wellenlänge, bzw. mit Diodenarray-Technik Aufnahme von Spektren
- Fluoreszenz
- Leitfähigkeit
- Massenspektrometrie (MS)
- Kopplung mit ICP-OES oder ICP-MS

2.5.5 Der Leitfähigkeitsdetektor

Die Grundlagen des in der vorliegenden Arbeit verwendeten Leitfähigkeitsdetektors sollen näher betrachtet werden:

Der Leitfähigkeitsdetektor ist der klassische Detektor in der Ionenchromatographie und mißt die Leitfähigkeit des Eluentenstromes, welche proportional zur Gesamtkonzentration der enthaltenen Ionen ist. Es handelt sich um eine unspezifische und damit universell einsetzbare Detektionsart [7].

Die Leitfähigkeit χ ist definiert als der reziproke spezifische Widerstand (ρ):

$$\chi = \frac{1}{\rho} [S \cdot cm^{-1}] \quad \text{Gleichung 2-37}$$

Die elektrische Leitfähigkeit von Elektrolyten hängt von folgenden Faktoren ab:

- Konzentration der Ionen
- Ladung der Ionen
- Ionenbeweglichkeit

Daraus ergibt sich die Äquivalentleitfähigkeit Λ :

$$\Lambda = \frac{\chi}{z \cdot c} = F(u_+ + u_-) \quad \text{Gleichung 2-38}$$

z = Ladung

c = Konzentration [mol]

u_+ , u_- = Ionenbeweglichkeit [$cm^2 V^{-1} s^{-1}$]

F = Faraday-Konstante

Nach Kohlrausch werden die Größen $F \cdot u_+$ und $F \cdot u_-$ als Ionen-Äquivalentleitfähigkeit Λ_+ bzw. Λ_- bezeichnet [20]. Sie setzen sich additiv zur Äquivalentleitfähigkeit Λ zusammen:

$$\Lambda = \Lambda_+ + \Lambda_- \quad \text{Gleichung 2-39}$$

Aus Leitfähigkeitsmessungen ist stets nur diese Summe zugänglich, über die Einzelwerte können keine Angaben gemacht werden.

Da die Eluentenkonzentrationen in der Ionenchromatographie im millimolaren Bereich liegen, ergeben sich hohe Eigenleitfähigkeiten, die erhebliches Rauschen verursachen können. Aus diesem Grund wählten bereits Small, Stevens und Baumann 1975 die Leitfähigkeitsdetektion in Kombination mit einer der Trennsäule nachgeschalteten Suppressorsäule zur Verringerung der Untergrundleitfähigkeit. In modernen Geräten werden häufig Membransuppressoren verwendet, da diese kontinuierlich regeneriert werden können, Abbildung 2-8 zeigt schematisch den Aufbau:

Die Suppressor-Membranen stellen bei der Anionenchromatographie Kationenaustauscher dar, die z.B. mit verdünnter Schwefelsäure regeneriert werden, bei der Kationenchromatographie sind es Anionenaustauscher die z.B. mit verdünnter Kalilauge oder Tetramethylammoniumhydroxidlösung regeneriert werden. Neben der Reduzierung der Untergrundleitfähigkeit bewirken sie noch eine Steigerung der Analytleitfähigkeit durch Austausch des Gegenions.

Bei der Anionenchromatographie werden Suppressoren standardmäßig eingesetzt, bei der Kationenchromatographie kann aufgrund der deutlich höheren Äquivalentfähigkeit des H^+ -Ions gegenüber den Analytionen darauf verzichtet werden.

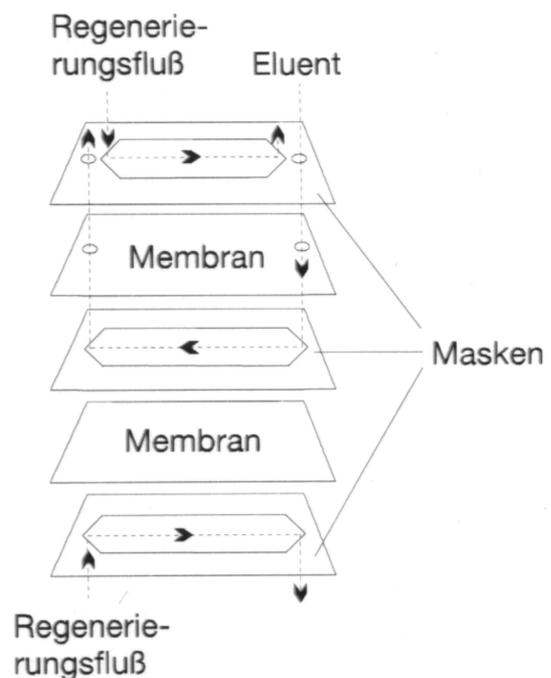


Abbildung 2-8: Aufbau eines Membransuppressors [13]

3 Möglichkeiten der Optimierung von Trennsystemen in der Kationenchromatographie

3.1 Verwendung unterschiedlicher stationärer Phasen

Ionenaustauscher können sich in verschiedenen Kriterien unterscheiden, beispielsweise hinsichtlich:

- Material und Porenstruktur des Grundgerüsts.
- Art und Bindung der funktionellen Gruppe.
- Austauschkapazität.

Im folgenden wird als Hauptunterscheidungskriterium das Material des Grundgerüsts gewählt, auf die weiteren Unterschiede wird im Text eingegangen.

3.1.1 Kationenaustauscher auf Kieselgelbasis

Im Vergleich zu organischen Polymeren weisen Ionenaustauscher auf Kieselgelbasis folgende Vorteile auf:

- Höhere chromatographische Effizienz aufgrund enger Partikelgrößenverteilung.
- Größere mechanische Stabilität.
- Keine nennenswerten Quell- bzw. Schrumpfungsprozesse, auch nicht bei Verwendung von organischen Lösungsmittelanteilen im Eluent.

Bei Materialien auf Kieselgelbasis kann es sich zum einen um unmodifizierte Kieselgele handeln, bzw. um solche, die lediglich mit Säuren oder Metallverbindungen bzw. thermisch behandelt wurden und somit keine nachträglich eingeführte funktionelle Gruppe enthalten. Zum anderen kann es sich um klassische Kationenaustauscher handeln, die entweder direkt funktionalisiert, oder mit einem Polymer beschichtet wurden.

Die Fähigkeit der unmodifizierten Kieselgele, als Kationenaustauscher zu fungieren, wird mit der schwach sauren Silanolgruppe ($pK_s \sim 7,1$) erklärt [17]. Da die Austauschkapazität aufgrund des hohen pK_s -Wertes sehr stark vom pH-Wert abhängt, wurde üblicherweise unter schwach sauren bis neutralen Bedingungen mit Li^+ als Eluent-Kation eluiert. Dies führte zu schlechten Empfindlichkeiten aufgrund der geringen spezifischen Leitfähigkeitsunterschiede zwischen Analyt- und Elution [18].

Einige kommerziell erhältliche Kieselgele fungieren aber auch unter sauren Bedingungen noch als Kationenaustauscher, diese Tatsache wird auf die Anwesenheit von metallischen

Verunreinigungen in der Kieselgelmatrix zurückgeführt, die die Acidität der Silanolgruppe erhöhen [19]. Diese Verunreinigungen wurden quantitativ mittels ICP-AES bestimmt, als relevante Metalle wurden Aluminium und Zirkonium festgestellt [20, 21].

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden Kieselgele gezielt mit diesen Metallen modifiziert, indem sie mit Aluminiumsulfat- bzw. Zirkoniumbutoxid-Lösung umgesetzt und anschließend calciniert wurden [22].

Unabhängig davon, bzw. zu Vergleichszwecken wurden Kieselgele mit Säure behandelt [23], bzw. direkt calciniert [24, 25].

Mit den genannten Materialien wurde versucht, mono- und divalente Kationen simultan zu bestimmen. Die Selektivitäten der einzelnen, auf diesen Wegen erhaltenen stationären Phasen sind untereinander recht ähnlich, sie sind für diese Aufgabenstellung nur bedingt geeignet: Weder mit organischen oder Mineralsäuren allein, noch in Kombination dieser mit aromatischen Aminen ist das genannte Trennproblem zu lösen. Erst durch Einsatz verschiedener Kronenether kann ausreichende Selektivität erzeugt werden. Entsprechende Beispielchromatogramme sind in Abbildung 3-1 gezeigt:

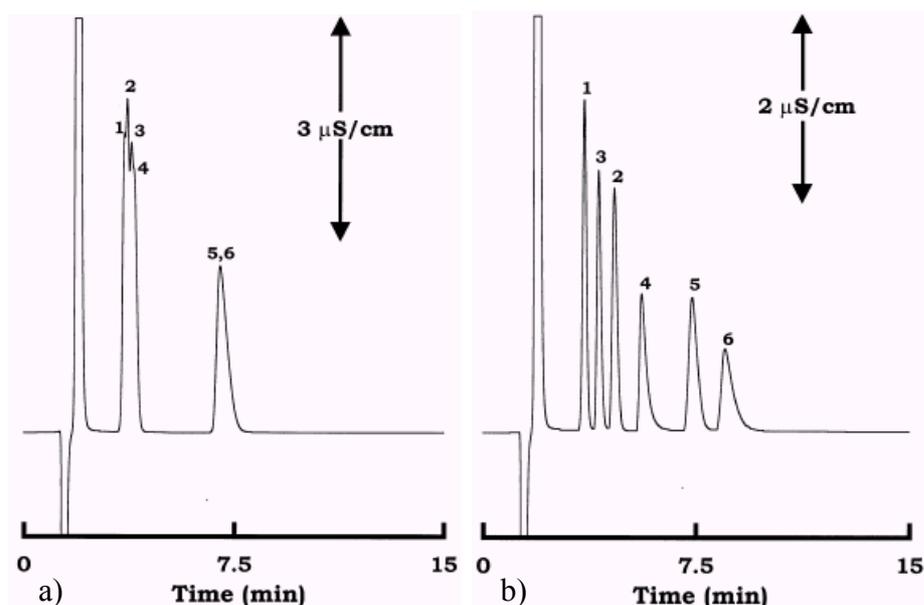


Abbildung 3-1: Chromatogramme von mono- und divalenten Kationen auf einer Zr-modifizierten Kieselgelsäule, 1= Li^+ , 2= Na^+ , 3= NH_4^+ , 4= K^+ , 5= Mg^{2+} , 6= Ca^{2+}
Eluent: a) 10mM Weinsäure, b) 10mM Weinsäure, 10mM 15-Krone-5 [20]

Aussagen zur Langzeitstabilität dieser Materialien sind den genannten Literaturstellen nicht zu entnehmen.

Der zweite Typ der Kieselgelmateriale sind die direkt funktionalisierten Materialien, sie tragen praktisch immer stark saure Austauschgruppen. Zu ihrer Darstellung kann man Kieselgel mit Phenyltrimethylchlorosilan umsetzen, nachträglich wird mittels Chlorsulfonsäure die Sulfonsäuregruppe eingeführt [26]. Da die nachträgliche Sulfonierung aufgrund der säureempfindlichen Si-O-Si-Bindung wieder zu einem teilweisen Verlust an silylierten Gruppen führt, stellt die vorherige Sulfonierung der Phenylsilylverbindung eine gute Alternative dar [27]. Bessere chromatographische Leistungsfähigkeiten zeigt das Packungsmaterial, wenn es durch die Umsetzung mit 3-Phenylpropyl-dimethylsilylchlorid erzeugt wird, in Abbildung 3-2a) ist die Sulfonsäuregruppe über den genannten Baustein an das Kieselgel gebunden:

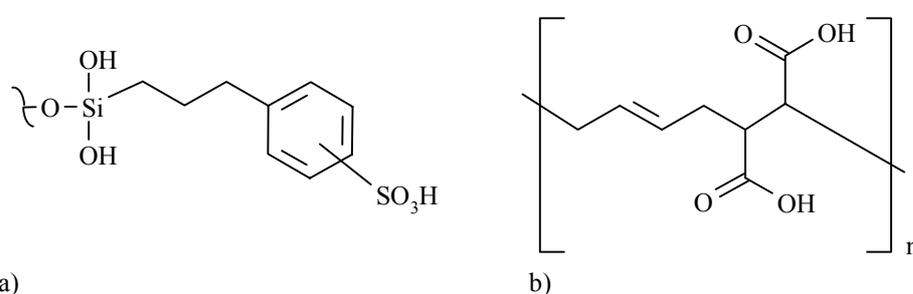


Abbildung 3-2: a) direkt funktionalisiertes Kieselgel [8],

b) Monomereinheit der Polybutadienmaleinsäure [14]

Diese stark sauren Austauscher sind für eine simultane Bestimmung von Alkali- und Erdalkalimetallen aufgrund zu großer Affinitätsunterschiede nicht geeignet.

Beim dritten Materialtyp, den polymerbeschichteten Kieselgelen, sog. Schomburg-Phasen, kann das Kieselgel zunächst mit einer Vinylsilanverbindung silyliert und anschließend in Gegenwart eines weiteren Monomers polymerisiert werden. Die entstehende Schicht weist eine Dicke von ca. 1nm auf, durch geeignete Monomerauswahl lassen sich auf diese Weise verschiedene Austauschertypen herstellen [28].

Eine andere Möglichkeit ist die Belegung der Silikat-Oberfläche mit einem ungesättigten „Prepolymer“, welches anschließend durch Quervernetzung immobilisiert wird. Dabei wird zwar keine direkte Bindung zum Kieselgel hergestellt, durch das vollständige Umschließen des Kieselgelpartikels wird die Polymerschicht dennoch fest fixiert. Durch nachträgliche Funktionalisierung sind verschiedene Austauschertypen darstellbar. Zur Darstellung von schwach sauren Kationenaustauschern kann direkt Polybutadienmaleinsäure (PBDMA) als Prepolymer verwendet werden, die dann durch radikalische Polymerisation quervernetzt wird [29]. Eine entsprechende Monomereinheit ist in Abbildung 3-2b) gezeigt.

Aufgrund der dünnen Polymerschicht von etwa 1 bis 5 nm sind die Diffusionswege der Analyten kurz, dies führt zu einer hohen chromatographischen Effizienz [30], für die simultane Bestimmung der Alkali- und Erdalkalimetalle sind die PBDMA-Materialien gut geeignet.

Es gibt mehrere Anbieter für diesen Säulentyp, ohne Anspruch auf Vollständigkeit seien Metrohm, Shodex und Alltech genannt.

Abbildung 3-3 zeigt ein Beispielchromatogramm einer mit Polybutadienmaleinsäure beschichteten Kieselsäule [31]:

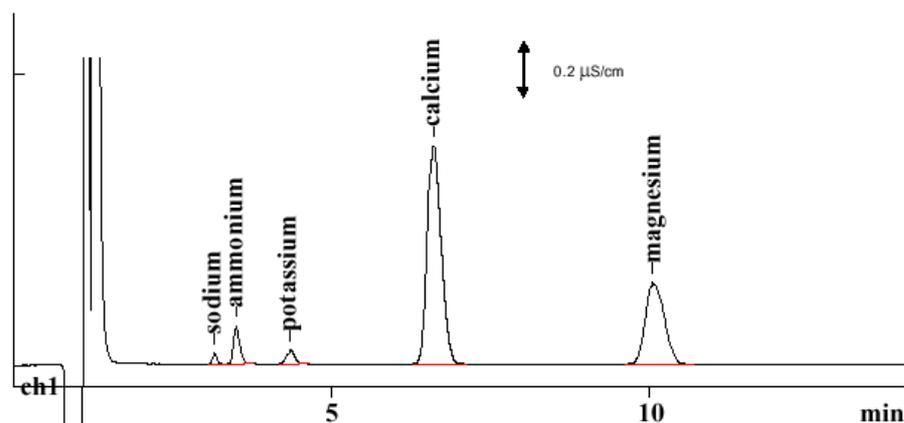


Abbildung 3-3: Trennung von Alkali- und Erdalkalimetallen mit der Säule

Metrohm Metrosep Cation 1-2;

Eluent: 4mmol/l Weinsäure, 1mmol/l 2,6-Pyridindicarbonsäure;

Fluß: 1ml/min; Detektion: direkte Leitfähigkeit [31]

Es gibt eine große Anzahl von Applikationen für die Ionenaustauscher auf Kieselsäurebasis. Die simultane Trennung von Alkali- und Erdalkalimetallen wird mehrfach in der Literatur beschrieben, teilweise sind zusätzlich noch einige Schwermetall-Ionen mitgetrennt worden [32, 33, 34].

3.1.2 Kationenaustauscher auf der Basis von organischen Polymeren

Es werden überwiegend Harze aus Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisaten als Grundgerüst verwendet, daneben gewinnen aber auch Harze an deren Aufbau Methacrylsäurederivate beteiligt sind, zunehmend an Bedeutung. In Abbildung 3-4 ist für jeden Polymertyp ein Strukturausschnitt gezeigt:

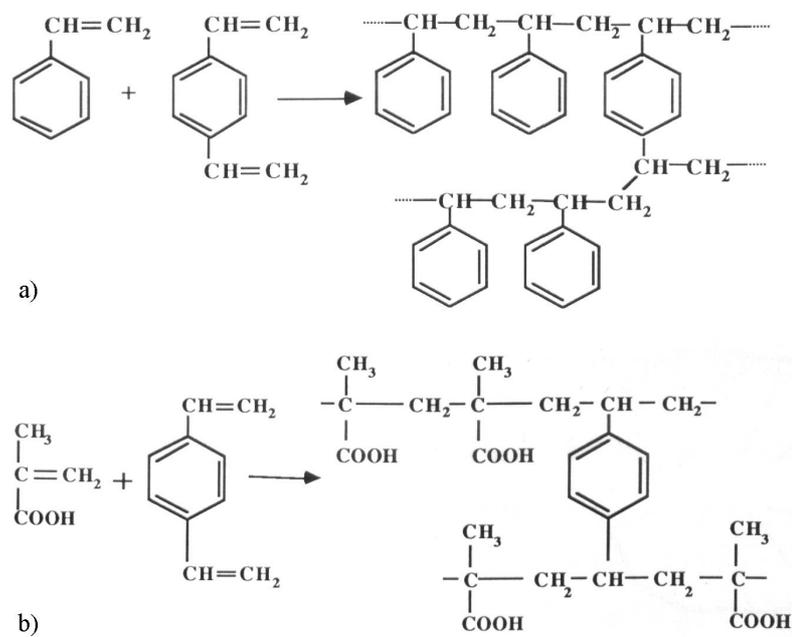


Abbildung 3-4: a) Polystyrol-Divinylbenzol-Harz,

b) Polymethacrylsäure-Divinylbenzol-Harz [14]

Im Vergleich zu Kieselgelen weisen aus organischen Polymeren bestehende Ionenaustauscher folgende Vorteile auf:

- Stabilität sowohl im stark sauren als auch im basischen pH-Bereich.
- Kaum eingeschränkte Matrixtauglichkeit, auch für Fluorid-haltige Proben geeignet.
- Große Variationsbreite hinsichtlich der Oberflächeneigenschaften des Grundgerüsts (z.B. Polarität) und der einföhrbaren funktionellen Gruppen (z.B. Chelatbildner, Kronenether).

Als funktionelle Gruppen wurden in kommerziell erhöltlichen Kationenaustauschern lange Zeit überwiegend Sulfonsäuregruppen verwendet. Diese können direkt oder über einen Spacer variabler Länge an das aromatische System gebunden sein [35, 36]. Die Sulfonsäureaustauscher mit Spacer zeigen eine deutlich höhere chromatographische Effizienz, die Länge des Spacers hat aber eher untergeordnete Bedeutung [37]. Für die Bestimmung mono- oder divalenter Kationen finden diese Säulen immer noch Anwendung, die simultane Bestimmung dieser Ionen ist mit ihnen aufgrund der großen Affinitätsunterschiede nicht möglich.

Trennsäulen mit schwach sauren Austauschgruppen auf der Basis von organischen Grundgerüsten, mit denen die simultane Bestimmung von Alkali- und Erdalkalimetallen möglich ist, sind noch immer in geringer Zahl auf dem Markt vertreten.

Eine Möglichkeit, solche Austauscher herzustellen, ist das nachträgliche Beschichten eines Ausgangspolymers mit einem Carboxyl-Gruppen enthaltenden Prepolymer. Dieses Verfahren ist prinzipiell analog der in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Herstellung der polymerbeschichteten Kieselgele. Diesen Weg hat die Firma Dionex beschritten, sie verwendet als Ausgangspolymer hochquervernetzte Ethylvinylbenzol-Divinylbenzol-Harze [38]. In Abbildung 3-5 ist ein Chromatogramm der vergleichsweise alten Säule IonPac CS12 gezeigt:

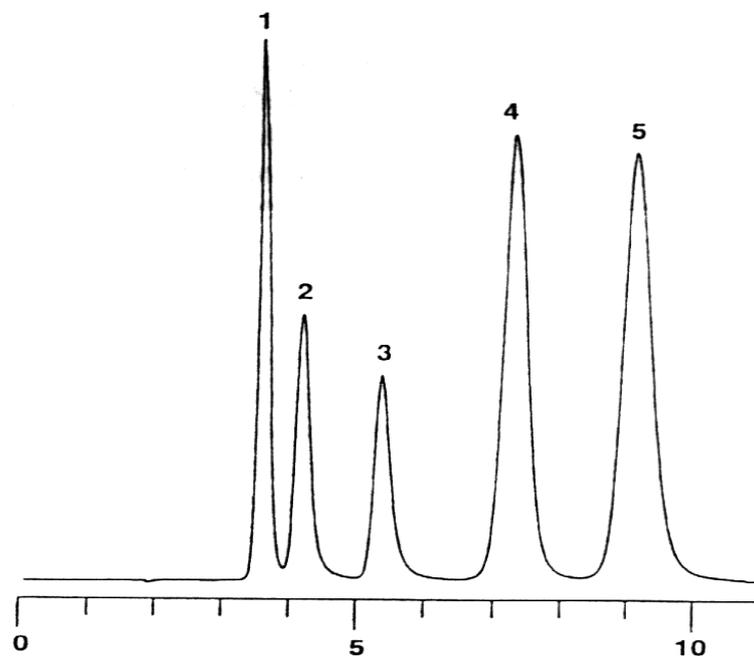


Abbildung 3-5: Trennung von Alkali- und Erdalkalimetallen mit der Säule Dionex IonPac CS12; Eluent: 20mmol/l Methansulfonsäure; Fluß: 1ml/min; Detektion: suppressierte Leitfähigkeit; 1=Natrium, 2=Ammonium, 3=Kalium, 4=Magnesium, 5=Calcium [38]

Dieser Säulentyp ist bereits weiterentwickelt worden, der direkte Nachfolger dieser Säule, die IonPac CS12A, enthält zusätzlich zu den Carbonsäuregruppen noch Phosphonsäuregruppen. Dies erhöht ihre Hydrophilie und ermöglicht dadurch die Erweiterung der Applikationen um die Analyse verschiedener Amine [39]. Dessen Nachfolger, die IonPac CS15, enthält zusätzlich zu der Carbonsäure- und der Phosphonsäuregruppe noch eine komplexbildende Funktionalität, den Kronenether 18-Krone-6 [40]. Das Ziel dieser Entwicklungen war stets die

Verbesserung der Bestimmung von Ammonium neben einem großen Natrium-Überschuß, Mit dieser Säule ist die Bestimmung eines Natrium : Ammonium-Verhältnisses von 4.000 : 1 realisiert worden [41]. Nachteilig an dieser Applikation ist die Notwendigkeit von organischen Modifiern im Eluenten, was die Suppression erschwert, daher wurde nach Alternativen gesucht:

Der Weg der komplizierten Austauschermaterialien mit mehreren Funktionalitäten wurde wieder verlassen und die Lösung beim reinen Carbonsäureaustauscher gesucht. Die Trennsäule Dionex IonPac CS16 weist dafür eine sehr hohe Kapazität von 8,4mmol/Säule auf, diese hohe Austauschkapazität ermöglicht den Einsatz höher konzentrierter Eluenten. Daraus folgen entsprechend dem Retentionsmodell geringere Affinitätsunterschiede zwischen den mono- und divalenten Kationen, wie aus Abbildung 3-6a) ersichtlich ist, eluiert das Magnesium bereits vor dem Kalium [42]. Weiterhin ist es mit dieser Säule möglich, ein Natrium : Ammonium-Verhältnis von 10.000 : 1 zu bewältigen, ein entsprechendes Chromatogramm ist in Abbildung 3-6b) gezeigt:

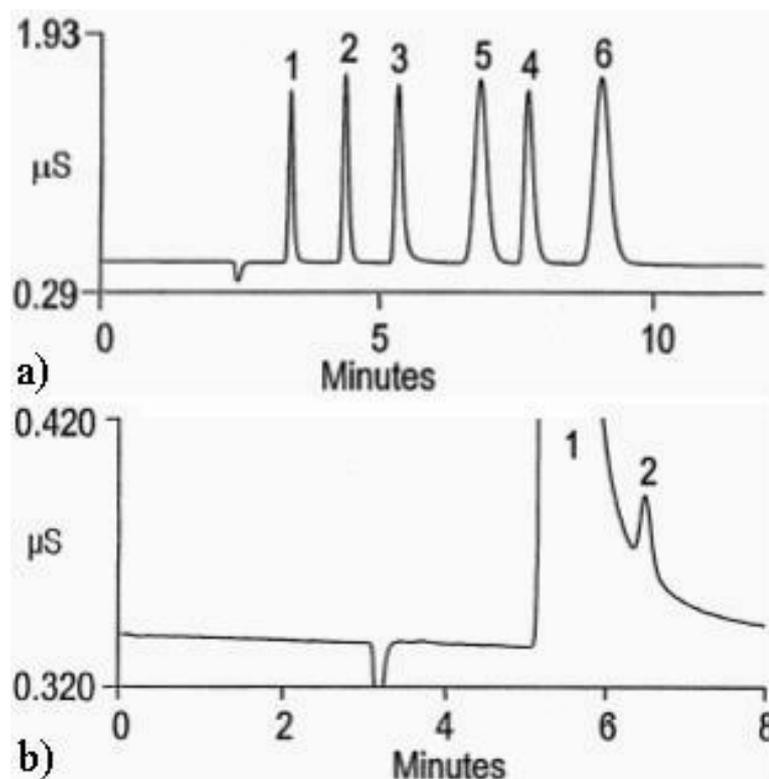


Abbildung 3-6: Trennung von Alkali- und Erdalkalimetallen mit der Säule Dionex IonPac CS16; Eluent: 48mmol/l Methansulfonsäure; Fluß: 1ml/min; Detektion: suppressierte Leitfähigkeit;
 a) 1= Li^+ , 2= Na^+ , 3= NH_4^+ , 4= K^+ , 5= Mg^{2+} , 6= Ca^{2+}
 b) 1= Na^+ , 2= NH_4^+ , Verhältnis $\text{Na}^+:\text{NH}_4^+=10.000:1$ [42]

Eine weitere Möglichkeit Trennsäulen mit schwach sauren Austauschgruppen auf der Basis von organischen Grundgerüsten herzustellen, ist eine Veränderung vorhandener Grundgerüste durch polymeranaloge Reaktionen. Dabei werden Ausgangspolymere durch Umsetzungen mit niedermolekularen Reagenzien modifiziert (vergl. Kapitel 4.2 und 4.4). Dieser Weg ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit und wurde auch von der Firma Hamilton besprochen.

Die Firma Hamilton hat ein Polystyrol-Divinylbenzol-Harz mit Itaconsäure funktionalisiert und Applikationen sowohl mit Leitfähigkeits- als auch indirekter UV-Detektion entwickelt, mit denen sich die Alkali- und Erdalkalimetalle simultan bestimmen lassen [43].

Beispielhaft ist in Abbildung 3-7 ein Chromatogramm mit indirekter UV-Detektion gezeigt:

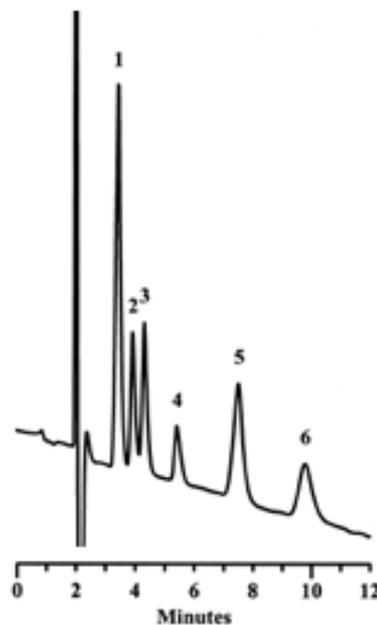


Abbildung 3-7: Trennung von Alkali- und Erdalkalimetallen mit der Säule

Hamilton PRP-X800; Eluent: 2mmol/l Kupfersulfat;

Fluß: 0,8ml/min; Detektion: indirekte UV-Absorption bei 220nm;

1= Li^+ , 2= Na^+ , 3= NH_4^+ , 4= K^+ , 5= Mg^{2+} , 6= Ca^{2+} [43]

3.1.3 Pellikulare Kationenaustauscher

Neben den in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Kationenaustauschern auf Kunstharzbasis gibt es noch sogenannte pellikulare Austauscher. Sie bestehen ebenfalls aus Polymeren, haben aber einen Schichtaufbau, wie aus Abbildung 3-8 ersichtlich ist:

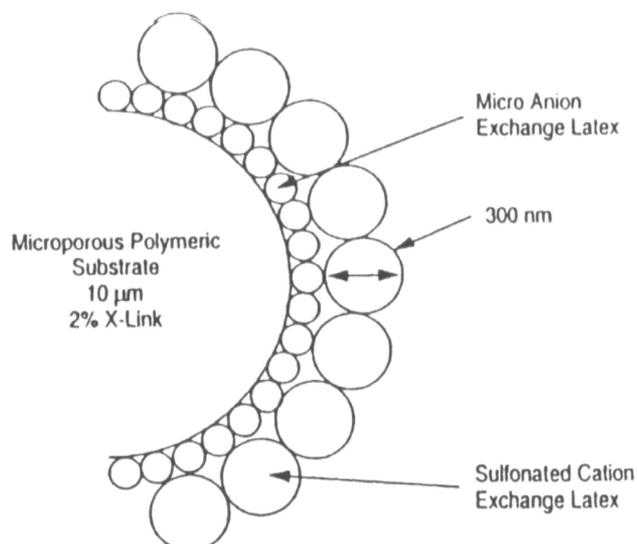


Abbildung 3-8: Schematischer Aufbau eines pellikularen Kationenaustauschers [8]

Da es nicht möglich ist, einen vollständig aminierten Substratpartikel darzustellen, wird ein mikroporöser, sulfonierter Substratpartikel verwendet. Er wird erst mit einer Schicht aus aminierten und dann mit einer zweiten Schicht aus sulfonierten Latexteilchen umgeben. Die Fixierung erfolgt über elektrostatische und van-der-Waals-Wechselwirkungen.

Der vergleichsweise große Gesamtdurchmesser des pellikularen Partikels (10-30µm) bewirkt einen geringen Staudruck. Der sehr kleine Durchmesser der Latexteilchen (20-300nm) ermöglicht kurze Diffusionswege mit entsprechend schnellen Austauschprozessen und damit eine hohe Effizienz der Trennsäule. Ein Beispiel für eine solche Trennsäule ist die IonPac CS3 von Dionex.

Nachteilig bei den pellikularen Materialien ist ihre Empfindlichkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln [14] und gegenüber mobilen Phasen mit hoher Ionenstärke, da hier allmählich die Latexteilchen verdrängt werden. Dies ist auch der Grund, warum mit diesem Austauschertyp keine schwach sauren Kationenaustauscher realisierbar sind. Die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Aminogruppen der ersten Latexschicht

und den nur wenig dissoziierten Carbonsäuregruppen der zweiten Latexschicht wären zu schwach für eine langzeitstabile Trennsäule.

Die simultane Bestimmung von Alkali- und Erdalkalimetallen ist mit diesem Säulentyp möglich, jedoch sind aufgrund der stark sauren Sulfonsäuregruppe die Selektivitätsunterschiede zwischen Kalium, Magnesium und Calcium unnötig groß, so dass relativ lange Analysenzeiten benötigt werden. Ein entsprechendes Chromatogramm zeigt Abbildung 3-9:

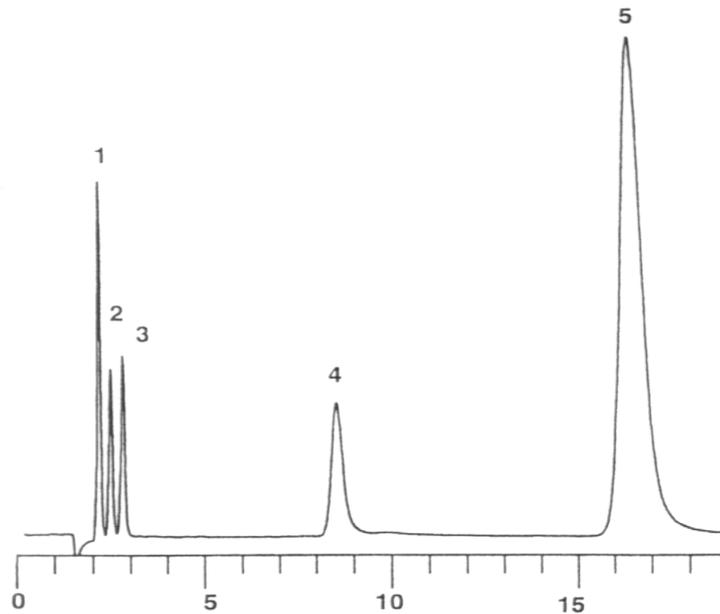


Abbildung 3-9: Trennung von Alkali- und Erdalkalimetallen mit einer stark sauren, pellicularen Säule (Dionex IonPac CS10);
Eluent: 40 mmol/l Salzsäure + 4 mmol/l 2,3-Diamino-propionsäure;
Fluß: 1 ml/min; Detektion: suppressierte Leitfähigkeit;
1=Natrium, 2=Ammonium, 3=Kalium, 4=Magnesium, 5=Calcium [38]

Die genannten Nachteile haben dazu geführt, dass dieser Austauschertyp praktisch vom Markt verschwunden ist und auch keine Forschung auf diesem Gebiet mehr betrieben wird.

3.2 Variation des Elutionssystems

Die Wahl eines Eluenten muß in Abstimmung mit der Detektionsart erfolgen. Bezüglich der zu messenden Stoffeigenschaft, meist elektrische Leitfähigkeit oder UV-Absorption, muß ein ausreichend großer Unterschied zwischen Eluent und Probe bestehen, um eine empfindliche Detektion zu gewährleisten. Im folgenden soll nur auf Elutionssysteme für die Kationenchromatographie eingegangen werden.

3.2.1 Elutionssysteme auf der Basis von Ionenaustausch

Verdünnte Lösungen von Mineralsäuren sind gebräuchliche Eluenten in der Kationenchromatographie, sowohl für indirekte als auch suppressierte Leitfähigkeitsdetektion [44, 45, 46]. Der bestimmende Retentionsmechanismus ist der Ionenaustausch, das heißt die Eluent- Kationen konkurrieren mit den Analyt- Kationen um die Austauschplätze der stationären Phase. Bei der Analyse von Übergangsmetallen kann zwar ein überlagertes Komplexbildungsgleichgewicht nicht vollständig ausgeschlossen werden, bei den üblichen Eluentenkonzentrationen im unteren millimolaren Bereich sollte dieser Effekt aber von untergeordneter Bedeutung sein.

Bei stark sauren Kationenaustauschern ist das H^+ -Ion nicht, bzw. nur bei sehr hohen Konzentrationen in der Lage, zwei- oder höherwertige Kationen zu verdrängen. Hier kommen entsprechend höher geladene Elutionen zum Einsatz. In Frage kommen beispielsweise organische Basen mit zwei protonierten Amino-Gruppen wie z.B. Ethylendiamin oder anorganische Eluenten wie z.B. Cu(II)- oder Ce(III)-Salzlösungen.

Letztgenannte Eluenten, wie auch aromatische Amine ermöglichen zusätzlich die indirekte UV-Detektion, mit Ce(III) ist außerdem indirekte Fluoreszenz-Detektion möglich [47].

3.2.2 Elutionssysteme mit Komplexbildungsgleichgewichten

Bei Analytionen mit hoher Ladung und damit hoher Affinität zur stationären Phase kann es hinsichtlich empfindlicher Detektion von Vorteil sein, anstatt mit mehr, oder höher geladenen, Elutionen die Konkurrenz um die Austauschplätze zu erhöhen, durch Zugabe von Komplexbildnern zum Eluenten die effektive Ladung der Analytionen zu reduzieren. Zum einen ist die Affinität eines komplexierten Analytions zur stationären Phase deutlich geringer, so daß die Elutionen dieses leichter verdrängen können, zum anderen wird durch unterschiedliche Komplexbildungskonstanten verschiedener Analytionen zusätzliche Selektivität erzeugt. Man spricht vom „Push-Pull“-Effekt, der Komplexligand „zieht“ am Analytion, das Elution „schiebt“, das Prinzip mit dem zugehörigen Komplexbildungsgleichgewicht ist in Abbildung 3-10 dargestellt:

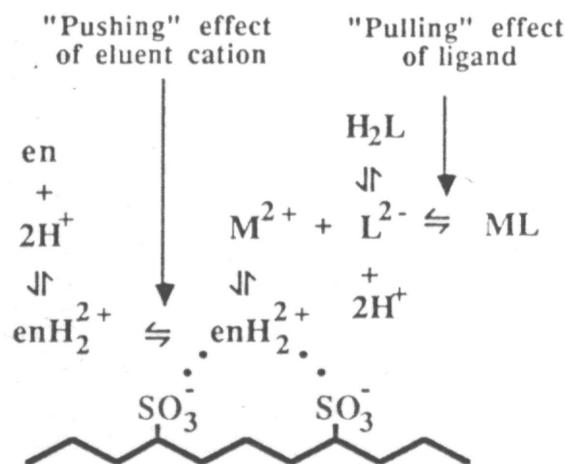


Abbildung 3-10: Wechselspiel zwischen Eluenten, hier Ethylendiamin (en), und Ligand L um das Analyt [14]

Als Komplexbildner in der Kationenchromatographie dienen für die Bestimmung von Übergangsmetallen häufig Weinsäure, Zitronensäure oder Oxalsäure in Verbindung mit Ethylendiamin, für die Trennung von Lanthaniden kann z.B. α -Hydroxy-iso-buttersäure verwendet werden [48].

Für die simultane Bestimmung von Alkali- und Erdalkalimetallen auf Kieselgelsäulen wird häufig 2,6-Pyridindicarbonsäure als Komplexbildner eingesetzt, da diese mit Magnesium und Calcium ausreichend stabile Komplexe bildet [49].

3.2.3 Verwendung von Kronenethern

Alkalimetalle und Ammonium gehen mit den oben genannten Komplexbildnern keine Reaktion ein. Um ihre Retention selektiv und unabhängig vom Ionenaustauschgleichgewicht zu verändern, können Kronenether verschiedener Größe eingesetzt werden, sie bestehen aus $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)$ -Einheiten und haben eine Ringstruktur. Für die genannten Kationen kommen aufgrund der Größe des „Loches“ der Kronenether nur 12-Krone-4, 15-Krone-5 und 18-Krone-6 in Frage, da die Komplex-Stabilität entscheidend davon abhängt.

Der Kronenether 12-Krone-4 bildet nur mit Natrium Komplexe, wobei diese schwach sind und daher für chromatographische Zwecke nicht von Nutzen sind [50]. Anders sieht dies mit den beiden anderen Kronenethern aus. 15-Krone-5 bildet nennenswerte Komplexe mit Ammonium, Natrium und Kalium, sowie Calcium, die Stärke der Komplexbildung nimmt in der genannten Reihenfolge zu [24, 50]. 18-Krone-6 bildet vor allem mit Kalium sehr starke Komplexe, Ammonium wird noch schwach komplexiert, die anderen Ionen gehen keine derartigen Wechselwirkungen mit diesem Kronenether ein [23, 50].

Der Einsatz der Kronenether als Eluentbestandteil führt zu einer späteren Elution der komplexierten Ionen, dies kann nur damit erklärt werden, daß die Kronenether auf der stationären Phase adsorbieren und dort als selektive Kationenaustauscher fungieren [23].

Mit ihrer Hilfe lassen sich die Retentionsunterschiede zwischen den monovalenten Ionen deutlich verändern, mit 15-Krone-5 läßt sich beispielsweise bei geeigneter Wahl der Eluent- und Kronenether-Konzentrationen die Elutionsreihenfolge von Natrium und Ammonium umkehren, was für eine Bestimmung von wenig Ammonium neben einem großen Natrium-Überschuß von Vorteil ist.

Ebenfalls starke Komplexe werden von den monovalenten Kationen mit den Cryptanden gebildet, einer Stoffklasse mit zwei Stickstoffatomen, die über drei $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ Einheiten (n meist 1 oder 2) miteinander verbunden sind. Über Anwendungen in der Ionenchromatographie wurde aber bisher nicht berichtet.

3.2.4 Verwendung von Modifiern

Der Trennprozeß, welcher der Ionenchromatographie zugrunde liegt, beruht nicht nur auf dem reinen Ionenaustausch, zusätzlich finden hydrophobe Wechselwirkungen analog der Reversed-Phase-HPLC zwischen Analyt-Ionen und stationärer Phase statt. Dies ist vor allem dann der Fall, wenn dem Eluenten Komplexbildner zugesetzt wurden, die entgegengesetzt oder ungeladene Spezies erzeugen. Um diese hydrophoben Wechselwirkungen zu minimieren, können dem Eluenten organische Lösemittel als Modifier zugesetzt werden, gebräuchlich sind z.B. Methanol und Acetonitril.

Die Modifier beschleunigen die Elution der adsorbierten Analyt-Spezies, indem sie ebenfalls an der Oberfläche der stationären Phase adsorbieren und so dort mit ihnen in einem Verdrängungs-Gleichgewicht stehen. Weiterhin können sie Einfluß haben auf die Stärke der Solvathülle, sowohl von den Analyt- und Elutionen als auch der Austauschfunktionen.

Bei schwach sauren Ionenaustauschern verringern sich durch den Modifier-Zusatz auch die Kapazitätsfaktoren jener Analyt-Ionen, die mit zugesetzten Komplexbildnern keine Reaktion eingehen. Dies kann darauf zurückgeführt werden, das mit steigender Modifier-Konzentration zusätzlich der Dissoziationsgrad der Austauschgruppen der stationären Phase abnimmt [33].

3.3 Apparative Parameter

Neben den chemischen und physikalischen Eigenschaften der stationären und mobilen Phase können auch apparative Parameter verändert werden.

Eine häufig verwendete Größe ist die Flußrate der mobilen Phase, da sich auf diese Weise deutliche und vorhersehbare Effekte erzielen lassen. Möchte man ein Optimum an Trennleistung erreichen, so kann man die Flußrate deutlich herabsetzen. Wie aus Abbildung 2-6 ersichtlich ist, liegt bei normalen Säulenquerschnitten die minimale Trennstufenhöhe bei einer Flußrate von 0,1 bis 0,2ml/min. Ist eher eine schnelle Analyse ohne größere Ansprüche an die Auflösung gefordert, so kann die Flußrate höher gewählt werden, wobei die maximalen Flußraten und Staudrucke der verwendeten Trennsäule keinesfalls überschritten werden dürfen.

Durch die Variation der Säulentemperatur kann die Trennleistung eines chromatographischen Systems meist nicht entscheidend verbessert werden, da die optimale Temperatur häufig nahe der Raumtemperatur ist. Trotzdem soll dieser Parameter näher betrachtet werden, da er mehrere Prozesse des Trennvorgangs beeinflusst. Die Ionenaustauschreaktion selbst ist eine Gleichgewichtsreaktion mit Wärmetönung. Je nach dem ob es sich um eine exotherme oder endotherme Reaktion handelt, wird das Gleichgewicht durch Temperaturerhöhung zur Eduktseite (Analyt in mobiler Phase) oder Produktseite (Analyt an stationärer Phase) verschoben. Evtl. vorhandene Komplexbildungsreaktionen sind immer exothermer Natur, so daß sie bei Temperaturerhöhung zurückgedrängt werden [51]. Die Kinetik des Massentransfers innerhalb und zwischen mobiler und stationärer Phase wird beschleunigt, so daß die Effizienz der Trennung mit steigender Temperatur zunimmt. Nicht zuletzt hat die Temperatur noch Einfluß auf die Dissoziationsgrade der funktionellen Gruppen und der gelösten Substanzen [30]. Aufgrund der Vielfältigkeit der genannten Temperatureinflüsse ist kaum vorherzusagen, in welche Richtung sich das chromatographische System bei einer Temperaturänderung bewegt.

Sind einzelne Aspekte von besonderer Bedeutung, wie z.B. das Zurückdrängen von Umkomplexierungen während der chromatographischen Trennung von Elementspezies in der Speziesanalytik, so ist der Parameter Temperatur von großer Bedeutung [3].

Die vielen Parameter der modernen Detektoren haben einen durchaus nennenswerten Einfluß auf die Empfindlichkeit der Messung und der Zuverlässigkeit der erhaltenen Meßwerte. Da es sich hier aber nicht um Parameter handelt, die die eigentliche Trennung beeinflussen, soll auf sie an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

4 Grundlagen zu Packungsmaterialien für die Ionenaustauschchromatographie

4.1 Anforderungen an Packungsmaterialien

Die moderne Hochleistungsvariante der Ionenaustauschchromatographie stellt hohe Ansprüche sowohl an die in Kapitel 2.5 beschriebene Apparatur als auch an die eigentliche Trennsäule. Packungsmaterialien analytischer Trennsäulen müssen unter anderem folgende Anforderungen erfüllen:

- Kleine, möglichst sphärische Teilchen mit enger Teilchengrößenverteilung,
- hohe mechanische und chemische Widerstandsfähigkeit, sowie
- gut zugängliche und fest gebundene Austauschgruppen geeigneter chemischer Natur.

Eine enge Partikelgrößenverteilung ist deshalb so wichtig, weil die Trennleistung einer Säule vom Anteil großer Teilchen am Packungsmaterial bestimmt wird, da die Diffusionswege hier am längsten sind. Ihr Strömungswiderstand wird dagegen vom Anteil an kleinen Teilchen bedingt, da diese sich in den Lücken der größeren Teilchen befinden und so den freien, durchströmbaren Querschnitt der Trennsäule bestimmen.

Aus der geringen Teilchengröße von meist 10 bis 2 μm resultiert ein Staudruck von bis zu 25MPa, dieser stellt äußerst hohe Ansprüche an die mechanische Stabilität der verwendeten Materialien. Weiterhin sollten keine Veränderungen der Packung während des chromatographischen Prozesses (Quellen bzw. Schrumpfen des Materials) aufgrund sich verändernder Ionenstärke oder wechselnder Anteile organischer Lösungsmittel im Eluenten auftreten. Schrumpfung erzeugt ein Totvolumen am Anfang der Trennsäule, dieses bedeutet einen drastischen Verlust an Trennleistung, Quellung führt zu noch höheren Staudrücken.

Die Austauschreaktion muß schnell und ungehindert ablaufen um ausreichende chromatographische Effizienzen zu erzielen, ferner dürfen die funktionellen Gruppen nicht allmählich ausgewaschen werden, was zu einem Kapazitätsverlust führen würde. Neben dem Eluenten muß auch die chemische Natur der Austauschfunktionen für das zu lösende Trennproblem geeignet sein.

4.2 Polymeranaloge Reaktionen an unfunktionalisierten Grundgerüsten

4.2.1 Allgemeine Aspekte

Polymeranaloge Reaktionen sind an sich keine Neuigkeit in der Chemie, schon früh wurden Reaktionen an Polymeren durchgeführt. Als Beispiele seien genannt [52]:

- die Vulkanisation = Vernetzung von Naturkautschuk unter gleichzeitiger Einwirkung von Schwefel u. Hitze, die im Jahre 1840 vom Amerikaner Goodyear entwickelt wurde,
- die Nitrierung von Cellulose, die von Schönbein im Jahre 1846 beschrieben wurde oder
- die Kupplung von Proteinen mit Diazoniumsalzen, die von Landsteiner im Jahre 1919 im Rahmen von immunchemischen Forschungen untersucht wurde.

Die angeführten Beispiele verwenden ausschließlich natürlich vorkommende Makromoleküle. Erst ab den 60er Jahren wurden synthetische Polymere in größerem Umfang hergestellt und deren Umsetzungen erforscht.

Um definierte Umsetzungen an Polymeren ausführen zu können, sind verschiedene Voraussetzungen zu erfüllen. Einerseits ist es erforderlich, Polymere zu synthetisieren, die über eine bekannte Struktur und ausreichend reaktive Gruppen verfügen, andererseits benötigt man Arbeitsweisen und Synthesestrategien, die den Besonderheiten der polymeranalogen Reaktionen entgegenkommen.

Reaktive Gruppen in Polymeren sind bereits der Benzolring in handelsüblichem Polystyrol oder verbleibende Doppelbindungen bei der Polymerisation von mehrfach ungesättigten Monomeren. Es kann sich aber auch um Gruppen handeln, die Heteroatome enthalten, wie z.B. Halogene, Ester- oder Amid- Gruppen, die sich zur weiteren Umsetzung besonders gut eignen.

Neben der Art der reaktiven Gruppe ist aber auch die Position derselben im Polymer entscheidend. Bei linearen Polymerketten muß lediglich zwischen Positionen innerhalb und außerhalb der Hauptkette unterschieden werden. Betrachtet man beispielsweise die bereits erwähnten Ester- oder Amid- Gruppen, so können diese während einer polymeranalogen Reaktion hydrolysieren (Erwünscht, oder als Nebenreaktion). Befänden sich diese nun in der Polymerhauptkette, so würde dies zu einem - in der Regel unerwünschten - Kettenabbau führen. Bei hochquervernetzten, makroporösen Polymeren, wie sie in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, ist zusätzlich noch von Bedeutung, ob die reaktive Gruppe sich an der äußeren Oberfläche bzw. in Poren mit großem Durchmesser befindet und somit für Reagenzien zugänglich ist, oder ob sie sich abgeschirmt im Polymerinneren befindet.

Generell ist die Reaktivität einer funktionellen Gruppe höher, wenn sie nicht direkt an das Grundgerüst gebunden ist, sondern über einen sogenannten Spacer - einer Seitenkette mit in der Regel mindestens vier Kohlenstoffatomen.

Bei Umsetzungen an Polymeren treten im Vergleich zur niedermolekularen Chemie einige Besonderheiten auf. Sie hängen unmittelbar mit der makromolekularen Struktur zusammen und sind daher für Umsetzungen an Polymeren charakteristisch [53]:

1. Nichtabtrennbarkeit von Nebenprodukten.

Bei praktisch allen chemischen Reaktionen bilden sich außer dem gewünschten Produkt auch Nebenprodukte. Weiterhin enthält die Reaktionsmischung noch restliche Edukte und Reagenzien. Bei der niedermolekularen Chemie bedient man sich zum Zwecke der Isolierung des Produktes Trennverfahren wie z.B. Destillation, Extraktion oder präparativer Chromatographie. Bei polymeranalogen Reaktionen lassen sich diese Trennverfahren nicht anwenden, da nicht umgesetzte Gruppen, Produkt-Gruppen als auch Nebenprodukt-Gruppen kovalent an dasselbe Makromolekül gebunden sind. Ein „Reiner Stoff“ ist daher bei Umsetzungen an Polymeren nie zu erhalten!

2. Unvollständiger Umsatz aus sterischen Gründen.

Auch in der niedermolekularen Chemie sind Reaktionen bekannt, die stark auf sterische Behinderung ansprechen wie z.B. die Veresterung und die Esterhydrolyse. Meist wird hier aber nur die Reaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt und nicht die Reaktion insgesamt unterbunden [54]. Diese Reaktionen bilden in der niedermolekularen Chemie allerdings die Ausnahme. Bei Reaktionen an Polymeren treten solche Effekte in verstärktem Maße auf, da die reaktiven Gruppen Bestandteile von Makromolekülen und dadurch von vornherein weniger beweglich sind, seitenständige Gruppen sind weiterhin grundsätzlich einseitig durch die Hauptkette abgeschirmt. Den größten Einfluß hat dieser Effekt bei hochquervernetzten, makroporösen Polymeren, da die reaktiven Gruppen zu großen Teilen vollständig abgeschirmt im Inneren des Makromoleküls vorliegen können.

3. Diffusion ist geschwindigkeitsbestimmender Schritt.

Diese Besonderheit betrifft vor allem die hochquervernetzten, makroporösen Polymere, da hier die Reagenzien in die z.T. weit verzweigte Porenstruktur hinein und zusätzliche Reaktionsprodukte wieder hinaus diffundieren müssen. Diese Diffusion kann durch die im nächsten Punkt erläuterten Wechselwirkungen noch zusätzlich erschwert werden.

4. Wechselwirkungen zwischen benachbarten Gruppen.

Der gegenseitige Abstand reaktiver Gruppen hängt außer von der Gestalt des Makromoleküls wesentlich von der chemischen Zusammensetzung ab. Trägt jeder Grundbaustein reaktive Gruppen, so ist die lokale Konzentration dieser Gruppen dann größer als die gleichmolarer Lösungen niedermolekularer Verbindungen. Daher muß berücksichtigt werden, daß sich im Reaktionsverlauf die Eigenschaften des Makromoleküls stark ändern können. Dies gilt im besonderem Maße, wenn durch die polymeranaloge Reaktion sehr polare oder sogar geladene Gruppen eingeführt werden. Dann kommen zu den sterischen Effekten noch elektrostatische hinzu.

5. Inhomogene Produkte bezüglich der Molmasse.

Die meisten makromolekularen Stoffe sind keine einheitlichen Stoffe, sondern stellen Gemische von Polymerhomologen dar. Bei polymeranalogen Reaktionen sind also die Ausgangsstoffe von vornherein uneinheitlich bezüglich ihrer Molmasse. Daher sind wegen der unter 1. beschriebenen Nichtabtrennbarkeit der Nebenprodukte und der nicht umgesetzten Ausgangsgruppierungen die entstehenden Makromoleküle sowohl hinsichtlich ihrer Molmasse als auch ihrer chemischen Zusammensetzung uneinheitlich.

Aus diesen Gründen kommen für polymeranaloge Umsetzungen nur Reaktionen in Betracht, die von keinen nennenswerten Nebenreaktionen begleitet werden, deren Gleichgewichte weit auf der Produktseite liegen und die keine aus dem Polymer schwer entfernbare Reagenzien erfordern. Weiterhin sollten polymeranaloge Reaktionen unter milden Bedingungen durchführbar sein, um Abbaureaktionen an den Makromolekülen zu vermeiden und sie sollten möglichst geringe sterische Ansprüche stellen. Aufgrund der Uneinheitlichkeit der entstehenden Makromoleküle können auch keine vielstufigen Reaktionen eingesetzt werden, da sich die Uneinheitlichkeit mit jedem Reaktionsschritt weiter deutlich erhöhen würde.

4.2.2 Synthese von Ionenaustauschern

Es gibt etliche polymeranaloge Reaktionen, mit denen sich Ionenaustauscher generieren lassen, einige ausgewählte Reaktionen sollen hier kurz vorgestellt werden:

- Eine sehr einfache und direkte Reaktion ist die **Sulfonierung**, hier wird meist ein makroporöses Styrol-Divinylbenzol-Copolymer mit Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure umgesetzt. Angestrebt wird eine Sulfonsäuregruppe pro aromatischen Rest, man erhält stark saure, hochkapazitive Kationenaustauscher die z.B. für die Wasserenthärtung eingesetzt werden. Austauscher für chromatographische Zwecke lassen sich auf diesem Wege nur bedingt herstellen, da die direkte Bindung der Sulfonsäuregruppe an den aromatischen Kern deren Effizienz deutlich beeinträchtigt, ein Spacer läßt sich mit der unten beschriebenen Friedel-Crafts-Acylierung mit ω -Bromcarbonsäurechloriden als Reagenz einführen.

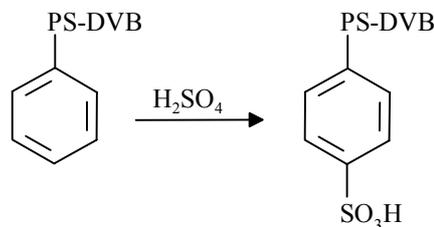


Abbildung 4-1: Sulfonierung eines Styrol-Divinyl-Copolymers [53]

- Die Herstellung stark basischer Anionenaustauscher erfolgt üblicherweise in zwei Reaktionsschritten. Der erste Schritt ist beispielsweise die **Chloromethylierung** makroporöser Styrol-Divinylbenzol Copolymere, an die sich die Umsetzung mit tertiären Aminen anschließt, ein entsprechendes Reaktionsschema ist in Abbildung 4-2 gezeigt. Hier wird die Austauschfunktion grundsätzlich in der Benzylstellung generiert. Soll ein längerer Spacer eingeführt werden, kann hier ebenfalls die Friedel-Crafts-Acylierung mit ω -Bromcarbonsäurechloriden als Reagenz verwendet werden, an die sich dann die Aminierung anschließt [55].

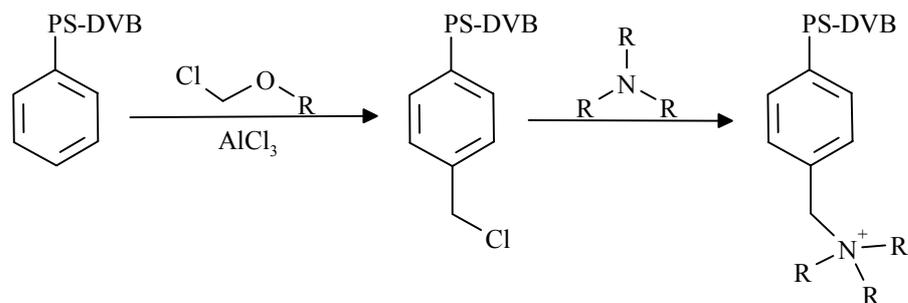


Abbildung 4-2: Herstellung stark basischer Anionenaustauscher [55]

- Schwach saure Carbonsäureaustauscher können beispielsweise durch **Verseifung** von Acryl- oder Methacrylsäureestern, die mit Divinylbenzol oder anderen quervernetzenden Monomeren copolymerisiert wurden erzeugt werden. Dazu wird das Copolymer mit Alkalihydroxiden behandelt [53]. Wurden als quervernetzende Monomere z.B. Butandioldiacrylat, Ethandioldimethacrylat oder andere Diester verwendet, so besteht die Gefahr der Erniedrigung des Quervernetzungsgrades.

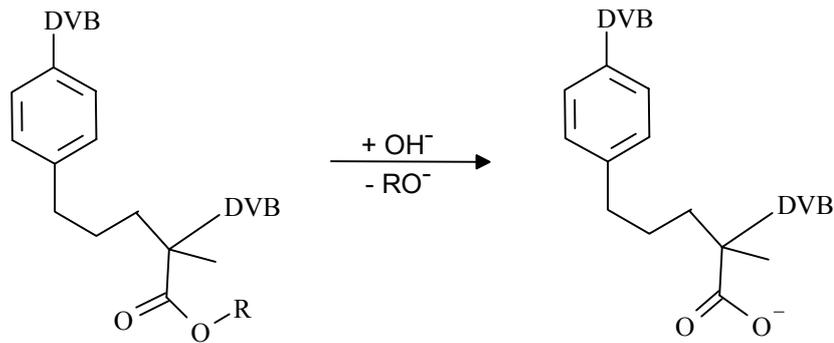


Abbildung 4-3: Verseifung eines Divinylbenzol-Methacrylat-Copolymers

- Eine anderer Syntheseweg zur Herstellung schwach saurer Carbonsäureaustauscher verläuft über die **Lithiierung** von aromatischen Copolymeren. Es wird ein Lithiumatom entweder direkt oder nach vorheriger Bromierung in den aromatischen Kern eingeführt, das entsprechend negativ polarisierte Kohlenstoffatom kann dann z.B. mit dem Elektrophil CO_2 umgesetzt werden, ein entsprechendes Reaktionsschema ist in Abbildung 4-4 gezeigt. Nachteilig an dieser Methode ist die direkte Bindung der Austauschgruppe an das Grundgerüst.

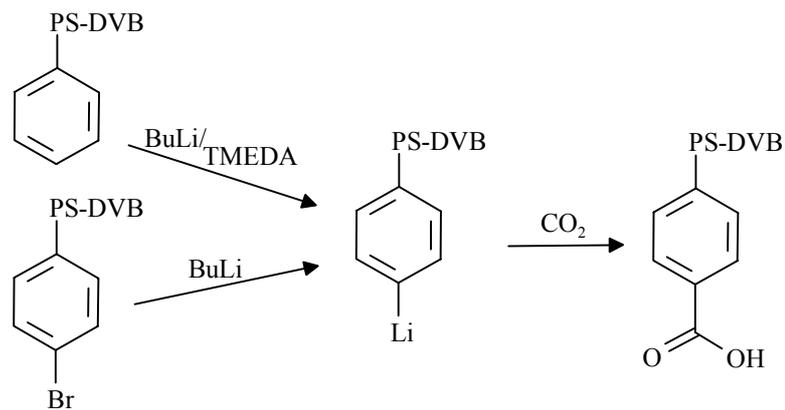


Abbildung 4-4: Herstellung von Carbonsäureaustauschern via Organolithium-Intermediate

[53, 56]

- Ein Spacer kann z.B. durch **Friedel-Crafts-Acylierung**, einer elektrophilen Substitution eingeführt werden, indem ω -Bromcarbonsäurechloride als Reagenz eingesetzt werden. Das erzeugte endständige Brom-Atom kann gut weiter umgesetzt werden, als Beispiel können die bereits erwähnte Aminierung zur Erzeugung von Anionenaustauschern, die Umsetzung mit Dimethylsulfid und Natriumsulfit zu Sulfonsäuren [37] genannt werden. Mit der Grignard-Reaktion als weiteres Beispiel für organometallische Umsetzungen kann analog der oben genannten Lithiierung mit CO_2 als Elektrophil eine Carbonsäuregruppe generiert werden:

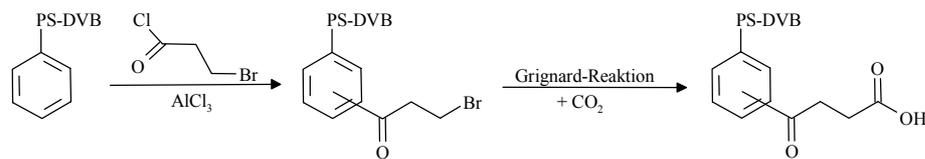


Abbildung 4-5: Herstellung von Carbonsäureaustauschern via Friedel-Crafts-Acylierung und anschließender Grignard-Reaktion

- Eine weitere Anwendung der Friedel-Crafts-Acylierung besteht in der Verwendung von Phenylchlorformiat (Chlorameisensäurephenylester) als Reagenz [57, 58]. Mit dieser Reaktion und anschließender Verseifung wird allerdings wieder eine Carbonsäure direkt am aromatischen System generiert, ein entsprechendes Reaktionsschema ist in Abbildung 4-6 gezeigt:

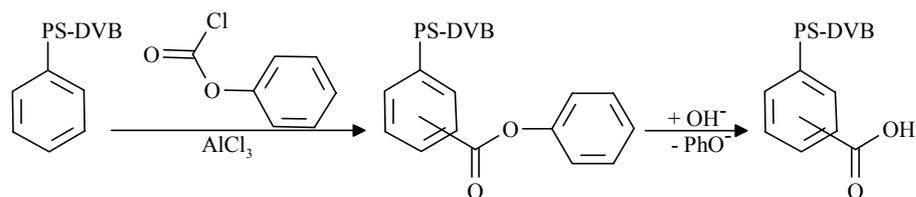


Abbildung 4-6: Herstellung von Carbonsäureaustauschern via Friedel-Crafts-Acylierung mit Phenylchlorformiat als Reagenz

In dieser Arbeit wurden zur Herstellung von Ionenaustauschern als polymeranaloge Reaktionen die Friedel-Crafts-Acylierung mit Bernsteinsäuredichlorid als Reagenz, eine Oxidation von Polymerseitenketten und die Umsetzung der Glycidylmethacrylatgruppe mit Phosphorsäure angewendet. Diese Reaktionen werden in Kapitel 5.3 näher beschrieben.

4.3 Herstellung von funktionalisierten Grundgerüsten durch Polymerisation von Monomeren die bereits funktionelle Gruppen enthalten

Damit bei einer Reaktion von niedermolekularen Verbindungen Makromoleküle gebildet werden können, müssen diese Verbindungen mindestens zwei monofunktionelle Gruppen oder mindestens eine bi- oder höherfunktionelle Gruppe enthalten. Eine Doppelbindung gilt bereits als bifunktionell, je ein Beispiel zeigt Abbildung 4-7 [59]:

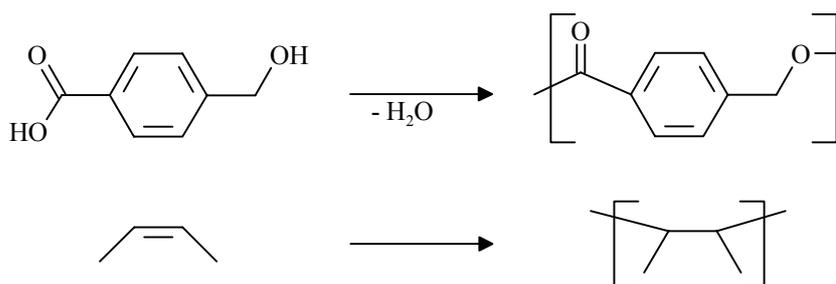


Abbildung 4-7: Beispiele für Polykondensation und Polymerisation [59]

Da Polykondensationsharze aufgrund der Reversibilität der Bildungsreaktion hydrolyseempfindlich sind, finden sie heute kaum noch Anwendung. Daher wird im folgenden nur auf Polymerisationsreaktionen eingegangen und dort im speziellen auf die radikalische Polymerisation, da andere Arten in dieser Arbeit nicht verwendet wurden.

4.3.1 Polymerisationsverfahren

Polymerisationen von Grundgerüsten können unter sehr unterschiedlichen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden. Monomere, gebildete Polymere und Lösungsmittel können eine homogene Phase oder auch zwei oder drei getrennte Phasen bilden [59]. Folgende Ausführungsarten werden unterschieden:

- Bei der **Lösungspolymerisation** wird ein Lösungsmittel gewählt, in das sowohl das Monomer als auch das entstehende Polymer löslich sind. Dieses Verfahren ist nicht für die Herstellung von Polymeren mit großer Molmasse und hoher Quervernetzung geeignet, da diese unter üblichen Bedingungen unlöslich sind. Ferner bereitet die Entfernung des Lösungsmittels nach der eigentlichen Polymerisation Probleme, da der Destillationsprozeß durch die steigende Viskosität der sich aufkonzentrierenden Lösung erschwert wird. Dieses Verfahren wird daher nur für die Herstellung niedermolekularer Polymere verwendet, die in Lösung weiterverarbeitet werden sollen.
- Bei der **Fällungs- oder Dispersionspolymerisation** ist nur das Monomer, nicht das entstehende Polymer im gewählten Reaktionsmedium löslich, daher fällt das Produkt bei

der Reaktion aus. Übliche Lösemittel sind Alkohole oder Wasser aber auch Acrylnitril oder Styrol, vorteilhaft ist hier die leichte Abtrennbarkeit der Polymere. Eine reproduzierbar enge Größenverteilung ist nur schwer zu erreichen, da hier neben der Temperatur die genaue Zusammensetzung der Reaktionsmischung (Art und Konzentration von Lösungsmittel, Monomer(en), Radikalstarter, Stabilisator(en)) die Teilchenmorphologie beeinflusst.

- Eine weitere Verfahrensform ist die **Suspensionspolymerisation**, hier wird das im Lösungsmittel - meist Wasser - unlösliche Monomer(en)- und Radikalstartergemisch suspendiert. Durch das Phasenverhältnis und die Rührgeschwindigkeit kann man die Größe der sich bildenden sphärischen Suspensionströpfchen einstellen, wobei mit einer relativ breiten Größenverteilung gerechnet werden muß. Weiterhin muß vermieden werden, daß die Tröpfchen wiederholt agglomerieren und sich wieder trennen, dazu müssen Suspensionsstabilisatoren wie z.B. Polyvinylalkohol oder Gelatine zugegeben und die Reaktorgeometrie optimiert werden. Innerhalb der Suspensionströpfchen läuft dann eine Lösungs- oder Fällungspolymerisation ab, das Tröpfchen verwandelt sich in ein festes Polymerpartikel. Die Optimierung eines Reaktionssystems ist sehr aufwendig und nicht ohne weiteres auf andere Monomere(n gemische) übertragbar.
- Das Verfahren der **Emulsionspolymerisation** ist dem der Suspensionspolymerisation im Ansatz sehr ähnlich, es wird auch hier ein (nahezu) wasserunlösliches Monomer in wäßriger Phase polymerisiert. Im Gegensatz ist der Radikalstarter hier jedoch wasserlöslich und das Monomer wird mit Hilfe von Emulgatoren wie z.B. Natriumdodecylsulfat (anionisches) oder Nonylphenoloxethylat (nicht-ionisches Tensid) in der wäßrigen Phase fein verteilt.

Der Ablauf dieses Polymerisationsverfahrens ist vergleichsweise komplex und soll hier stark vereinfacht skizziert werden: Bei ausreichend hoher Emulgatorkonzentration bilden sich neben wenigen großen, von einer Emulgatorschicht umschlossenen Monomertröpfchen vor allem viele kleine sogenannte Mizellen aus - von Emulgatormolekülen umgebene Monomeragglomerate von lediglich maximal 100 Monomermolekülen. Bei Reaktionsbeginn zerfällt der in der wäßrigen Phase gelöste Initiator, die Primärradikale stoßen aufgrund der zahlenmäßigen Überlegenheit vorrangig auf die Mizellen, dringen in sie ein und lösen dort die Polymerisation aus. Das verbrauchte Monomer wird durch Nachdiffusion über die wäßrige Phase aus den großen Monomertröpfchen ersetzt, das Monomer muß daher eine geringe Wasserlöslichkeit

besitzen. Diese Nachdiffusion führt zu einem Wachstum der polymerisierenden Mizellen auf Kosten der Monomertröpfchen und nicht initialisierter Mizellen.

Mit dieser Methode kann eine enge Teilchengrößenverteilung erreicht werden, für chromatographische Zwecke sind die erhaltenen Teilchengrößen von üblicherweise 1-2µm zu klein, so daß weitere Quell- und Polymerisationsschritte erforderlich sind.

4.3.2 Radikalische Copolymerisation

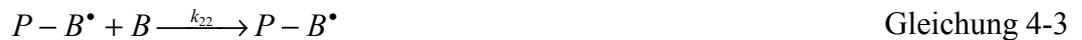
Der Begriff „Copolymerisation“ umfaßt die Polymerisation von zwei oder mehr verschiedenen Monomeren. In den gebildeten Copolymeren kann die Verteilung der einzelnen Monomereinheiten sehr unterschiedlich sein. Die vier wichtigsten Typen von Copolymeren am Beispiel zweier Monomere A und B sind:

- Statistische Copolymere: A B A A B A B B B A A A
- Alternierende Copolymere: A B A B A B A B A B A B
- Blockcopolymere: A A A A A A B B B B B B
- Pfropf- oder Graftcopolymere: A A A A A A A A A A A A
 B B B
 B B B
 B B B
 B B B
 B B B

Statistische Copolymere werden von Gemischen solcher Monomere gebildet, die neben der Copolymerisation auch zur Homopolymerisation fähig sind, alternierende Copolymere von solchen Monomeren, die nicht bzw. kaum Homopolymerisieren. Blockcopolymere können durch mehrstufige Reaktion erzeugt werden, indem erst ein Monomer polymerisiert wird und dann an das noch „lebende“ Kettenende ein zweites Monomer anpolymerisiert wird. Diese Verfahren haben sehr hohe Ansprüche an die Reaktionsführung und die Reinheit des Systems. Graftcopolymere erhält man hauptsächlich durch nachträgliches Anpolymerisieren, dazu müssen an dem Ausgangspolymer reaktive Gruppen vorhanden sein oder erzeugt werden.

Auf Blockpolymere soll in dieser Arbeit nicht eingegangen werden, Graftpolymere werden in Kapitel 4.4 besprochen.

In welchem Maße ein Monomer in einem Monomerengemisch bevorzugt mit sich selbst polymerisiert oder ein Copolymer bildet, hängt von dem Verhältnis der jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten ab. Innerhalb eines binären Monomerengemisches liegen vier verschiedene Wachstumsschritte vor [59]:



Die r -Werte = Copolymerisationsparameter der Monomere sind für ein gegebenes Monomerenpaar wie folgt definiert:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{und} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad \text{Gleichung 4-5}$$

Sie drücken die relative Reaktivität des jeweils angreifenden Polymerradikals gegenüber dem Monomer A und B aus. Die Zusammensetzung des Copolymers hängt natürlich auch entscheidend von dem Konzentrationsverhältnis der Monomere ab, sie läßt sich bei Kenntnis der r -Werte nach der allgemeinen Copolymerisationsgleichung nach Mayo und Lewis berechnen:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \cdot \frac{(r_1[A] + [B])}{(r_2[B] + [A])} \quad \text{Gleichung 4-6}$$

Die r -Werte sind nicht übertragbar und müssen daher für jedes Monomerenpaar separat ermittelt werden, sie finden sich in entsprechenden Tabellenwerken.

Um ein quantitatives Maß für die Reaktivität eines Monomers zu bekommen, ohne auf ein bestimmtes Comonomer festgelegt zu sein, wurde von Alfrey und Price das halbempirische Q-e-Schema eingeführt. Es berücksichtigt aber nur Effekte der Stabilisierung und der Polarität, nicht berücksichtigt werden z.B. sterische Wechselwirkungen. Es wurde folgender Ansatz gewählt:

$$k_{11} = P_1 Q_1 \exp(-e_1)^2 \quad \text{Gleichung 4-7}$$

$$k_{12} = P_1 Q_2 \exp(-e_1 \cdot e_2) \quad \text{Gleichung 4-8}$$

Die Größe P ist ein Maß für die Reaktivität des Polymerradikals und die Größe Q für die Reaktivität des Monomeren aufgrund der jeweiligen Resonanzstabilisierung. Die Größe e ist ein gemeinsames Maß für die Polarität des korrespondierenden Radikal- und Monomerenpaares. Der Index 1 steht beispielsweise für das Monomer A in Gleichung 4-1 bis Gleichung 4-4, der Index 2 entsprechend für das Monomer B.

Als Bezugspunkt wurde willkürlich das Styrol ausgewählt, im wurde $Q=1$ und $e=-0,8$ zugewiesen.

Negative Werte für e bedeuten eine elektronenreiche Doppelbindung und damit Donoreigenschaften, positive Werte für e entsprechend umgekehrt.

Der Wert für Q ist proportional zur Resonanzstabilisierung des Monomers.

Aus Gleichung 4-5, Gleichung 4-7 und Gleichung 4-8 folgt für die Copolymerisationsparameter:

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)] \quad \text{Gleichung 4-9}$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2(e_2 - e_1)] \quad \text{Gleichung 4-10}$$

Einem neuen Monomer kann ein Q - und ein e -Wert zugeordnet werden, wenn die r -Werte für ein einziges Comonomer mit bekannten Q - und e -Werten bestimmt wurden, die r -Werte für alle anderen Monomerkombinationen sind dann zugänglich. Q - und e -Werte finden sich ebenfalls in Tabellenbüchern.

Die hier angeführten mathematischen Zusammenhänge sollen an konkreten Beispielen veranschaulicht werden.

Die Anwesenheit von Substituenten, die in Resonanz zur Doppelbindung stehen erhöhen die Reaktivität derselben. Es gilt die in Abbildung 4-8 gezeigte Reihenfolge:

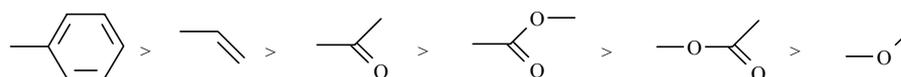


Abbildung 4-8: Reihenfolge des Resonanzeffektes des Substituenten R in $\text{CH}_2=\text{CHR}$

Das Styrol ist daher als Monomer hochreaktiv, das Vinylacetat vergleichsweise träge. Haben sich aber erst einmal die entsprechenden Radikale gebildet, so werden diese durch die Resonanzeffekte stabilisiert und entsprechend träge. Die in Abbildung 4-8 gezeigte Reihenfolge kehrt sich also um: Das Styrol-Radikal ist gut stabilisiert und wenig reaktiv, das Vinylacetat-Radikal ist um ein vielfaches reaktiver. Diese Effekte spiegeln sich direkt in hohen Q - und niedrigen P -Werten des Q - e -Schemas wieder. Ein gut stabilisiertes, träges Polymerradikal wird also kaum mit einem schlecht stabilisierten und damit ebenfalls trägen Monomer ein Copolymer bilden, sondern homopolymerisieren.

Sind die genannten Resonanz-Voraussetzungen für eine Copolymerisation gegeben, können die experimentell bestimmten oder aus den Q - und e -Werten berechneten r -Werte nun für Vorhersagen bezüglich der Copolymer-Zusammensetzung verwendet werden. Die Neigung zweier Monomere zur alternierenden Copolymerisation ist um so größer, je mehr das Produkt

der Copolymerisationsparameter $r_1 \cdot r_2$ sich dem Wert 0 nähert. Dies ist erwartungsgemäß dann der Fall, wenn Monomere mit elektronenarmen Doppelbindungen (elektronenziehende Substituenten) auf solche mit elektronenreichen Doppelbindungen (elektronenspendende Substituenten) treffen. Je mehr das Produkt $r_1 \cdot r_2$ sich dem Wert 1 nähert, desto stärker geht die alternierende in eine statistische Anordnung der Grundbausteine über. Eine Auswahl an Substituenten ist in Abbildung 4-9 gezeigt:

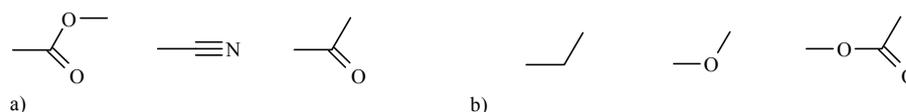


Abbildung 4-9: a) elektronenziehende, b) elektronenspendende Substituenten

4.3.3 Polymerisation von Monomeren mit funktionellen Gruppen

In der Literatur ist eine Vielzahl an Copolymerisationen von Monomeren beschrieben, die die Carbonsäuregruppe oder deren Derivate enthalten. Auf diejenigen, die sich mit dem Modifizieren von bereits vorhandenen Polymeren beschäftigen, wird im folgenden Kapitel 4.4 eingegangen, an dieser Stelle sollen einige ausgewählte Beispiele der „normalen“ Copolymerisation angeführt werden.

Unter Anwendung der Lösungspolymerisation wurde Maleinsäureimid (MI) erfolgreich mit n-Propylacrylsäure (n-PAA) in Dioxan copolymerisiert, als Radikalstarter wurde AIBN verwendet. Wie aus Abbildung 4-10 ersichtlich ist, wurde gezeigt, daß die Zusammensetzung des Copolymers direkt abhängig vom Monomerverhältnis der Reaktionsmischung ist [60]. Dies wurde von den Autoren als sehr verwunderlich bezeichnet, mit der Begründung, daß bei Umsatzraten von unter 10% gearbeitet wurde und beide Copolymerisationsparameter kleiner eins sind: $r_{MI}=0,09$, $r_{n-PAA}=0,49$; $r_{MI} \cdot r_{n-PAA}=0,04$. Aufgrund dieser Werte sollte bevorzugt alternierende Copolymerisation erfolgen, das abweichende Verhalten wurde im unteren Bereich mit der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen n-PAA-Molekülen und im oberen Bereich mit der Konzentrationsabnahme der n-PAA-Moleküle begründet.

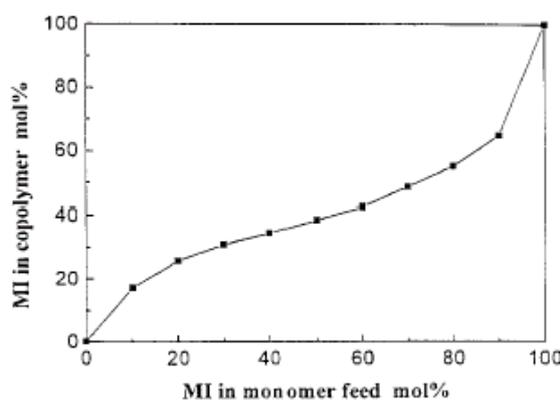


Abbildung 4-10:

Copolymerzusammensetzung in

Abhängigkeit vom Monomerverhältnis [60]

Diese Begründungen geben letztlich nur den relativ großen r_{n-PAA} -Wert und die allgemeine Copolymerisationsgleichung nach Mayo und Lewis (Gleichung 4-6) wieder, in welcher die Monomerkonzentrationen enthalten sind.

Da hier mit niedrigen Umsatzraten und ohne quervernetzende Monomere gearbeitet wurde, wurden Polymere erhalten, die in geeigneten Lösemitteln (z.B. Methanol, Ethanol, Dioxan, Dimethylformamid) gut löslich sind. Aus diesem Grund sind diese Polymere für Ionenaustauscher nicht geeignet, es liegen keine Daten diesbezüglich vor.

Die Herstellung von Ionenaustauschern durch Polymerisation von Acrylsäure- oder Methacrylsäurederivaten mit Styrol oder Divinylbenzol ist seit den 60er Jahren bekannt, vorrangig wurde zur Herstellung die Suspensionspolymerisation eingesetzt. Da bei diesem Verfahren ein in Wasser unlösliches Monomer- und Radikalgemisch eingesetzt werden muß, können die freien Säuren aufgrund ihrer hohen Wasserlöslichkeit nicht direkt polymerisiert werden. Als Monomere wurden daher verschiedene Ester oder auch die Nitrile eingesetzt, welche in einem zweiten Syntheseschritt anschließend zur freien Säure hydrolysiert werden. Aus den Nitrilen können alternativ durch Hydrierung die primären Amine erzeugt werden, was zu schwach basischen Anionenaustauschern führt.

Ursprünglich wurden hauptsächlich Copolymere von gelartiger Struktur erhalten, später wurden auch makroporöse Materialien entwickelt. Die Strukturen und Eigenschaften dieser Copolymere wurden vergleichsweise wenig erforscht, da sie weniger als 3% des Ionenaustauschermarktes stellen [61].

In jüngerer Zeit wird überwiegend das Verfahren der Emulsionspolymerisation zur Herstellung monodisperser Polymerpartikel verwendet. Um Partikelgrößen im Bereich von 5-10 μ m zu erhalten, ist eine Zweistufen-Polymerisation erforderlich, da die Partikel nach dem ersten Schritt einen Durchmesser von üblicherweise 1 μ m aufweisen. Je nach Ausführungstechnik des zweiten Polymerisationsschrittes können über den Radius homogene Polymerteilchen entstehen, oder solche mit unregelmäßigen oder mit sogenannten Core/Shell-Strukturen.

Die Verwendung von wasserlöslichen Monomeren steht - in Analogie zur Suspensionspolymerisation - im Widerspruch zur üblichen heterogenen Reaktionsführung bei der Emulsionspolymerisation, dennoch ist es möglich, auch solche Monomere in das Polymer einzubringen.

Zum ohnehin bereits sehr komplexen Ablauf der Emulsionspolymerisation kommen bei Verwendung carbonsäurehaltiger Monomere noch weitere Abhängigkeiten hinzu:

- Bei der Copolymerisation von Styrol und Acrylsäure mit Peroxodisulfat als Radikalstarter wurde festgestellt, daß der pH-Wert während der Reaktion zwar untergeordneten Einfluß auf die Geschwindigkeit der Start- und Wachstumsschritte hat, aber entscheidenden auf den Einbau der Acrylsäure in das Polymer [62]. Beim Vergleich der Polymerisation bei pH=7 und pH=2,5 wurde festgestellt, daß beim höheren pH-Wert weniger als 10% der eingesetzten Acrylsäuremenge eingebaut wurde, beim tieferen pH-Wert jedoch ca. 70%. Diese Abnahme beim höheren pH-Wert wurde auf die hier vollständige Dissoziation der Carbonsäuregruppen zurückgeführt. Die dissoziierten Carbonsäuren sind zum einen hydrophiler, so daß sie sich bevorzugt in der wäßrigen Phase aufhalten und zum anderen bewirken sie eine starke elektrostatische Abstoßung gegenüber Nachbargruppen, die einen weiteren Einbau erschwert [63].
- Carbonsäurehaltige Monomere spielen aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit weiterhin eine wichtige Rolle bei der Bildung von Polymerisationskernen. Da der Radikalstarter ebenfalls in der wäßrigen Phase vorliegt, kann es zur homogenen Teilchenbildung kommen [64]. Das heißt, daß sich in der wäßrigen Phase oligomere Radikale bilden, die bei weiterem Kettenwachstum dann ausfallen und einen neuen Polymerpartikel bilden können.

Bei der Herstellung der Saatlatizes ist dieser Prozeß ggf. erwünscht, beim zweiten Polymerisationsschritt würde er aber zu unerwünschten, zusätzlichen kleinen Polymerpartikeln führen. Die oligomeren Radikale können sich auch an vorhandene Polymere anlagern und dort zu Korngrenzen innerhalb der Polymerpartikel führen.

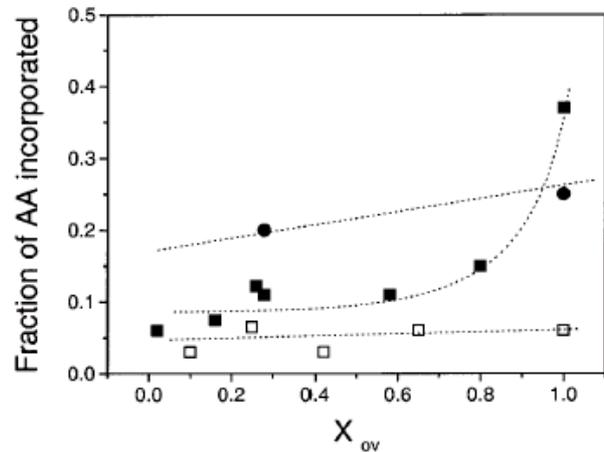


Abbildung 4-11: Einbau von Acrylsäure in versch. Polymerregionen in Abhängigkeit der Umsatzrate bei versch. pH-Werten ●pH=2,5 Innen; ■pH=2,5 □pH=7 Oberfläche [62]

In Abbildung 4-12 ist dargestellt, wie sich bei der Herstellung des Saatlatexes (Stage 1) die Anwesenheit von Methacrylsäure neben Styrol bzw. im zweiten Polymerisationsschritt (Stage 2) die Anwesenheit von Methacrylsäure neben Styrol und/oder Isopren auf die Morphologie der Polymerpartikel auswirkt [65]. Besonders interessant ist der

Vergleich von Latex 14 und 17. Beide basieren auf identischen Saatlatizes aus 100% Polystyrol, bei Latex 14 wurde im zweiten Polymerisationsschritt mit 100%

Isopren polymerisiert und bei Latex 17 wurde 10% der Monomermenge durch Methacrylsäure ersetzt (bei gleichzeitiger Vervierfachung der Gesamt-Monomermenge im zweiten Schritt). Erhalten wurden bei Latex 14 eine inverse Core/Shell-Struktur, da das Isopren noch hydrophober als das Polystyrol sein soll. Durch den Zusatz von Methacrylsäure zum Isopren, kehrt sich dieser Effekt um. Alle anderen Latizes zeigen Zwischenstufen mit unregelmäßigen Phasengrenzen.

- Außerdem wurde bei der Copolymerisation von Styrol und Acrylsäure ein hoher Gel-Anteil in den Polymeren festgestellt [66]. Dies läßt auf kurze gebildete Polymerketten und damit auf relativ häufige Kettenübertragungsreaktionen schließen. Dies korreliert mit der gleichzeitigen Beobachtung, daß sich eine größere Partikelanzahl gebildet hat.

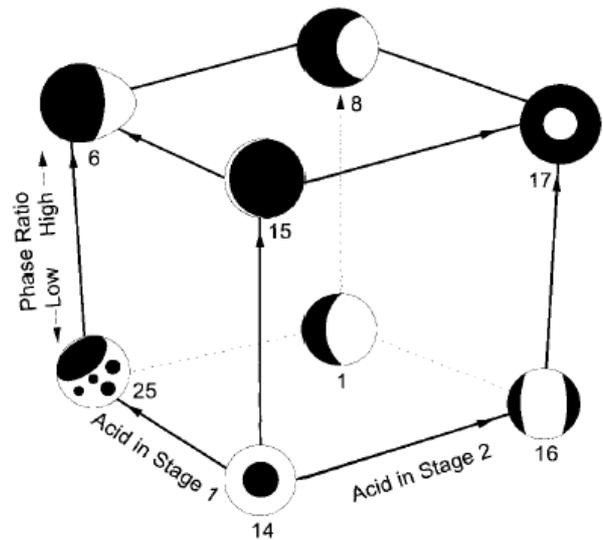


Abbildung 4-12: Schematische Darstellung der Polymorphologie in Abhängigkeit von der Anwesenheit carbonsäurehaltiger Monomere in Polymerisationsschritt 1 u. 2 [65]

4.4 Graften auf unfunktionalisierten Grundgerüsten

Graftcopolymere, auch Pfropfcopolymere genannt, bestehen wie bereits einleitend in Kapitel 4.3.2 angeführt, aus einer Hauptkette, auf die an geeigneten Stellen Ketten eines anderen Monomers polymerisiert sind. Sowohl Haupt- als auch Nebenkette können ihrerseits auch aus mehreren Monomeren bestehen, also jeweils bereits Copolymere darstellen [67]. Da man bei der Herstellung dieser Copolymere von bereits gebildeten Polymeren ausgeht, kann diese Synthesemethode auch als polymeranaloge Reaktion aufgefaßt werden.

Graftcopolymere können dadurch erzeugt werden, daß auf dem Ausgangspolymer Seitenzweige aufwachsen, bereits vorgebildete Polymere mit der Hauptkette verknüpft werden, oder Makromoleküle, die ungesättigte Gruppen enthalten, mit niedermolekularen Monomeren copolymerisiert werden.

Voraussetzung für eine erfolgreiche Graftcopolymerisation ist das Vorhandensein reaktiver Gruppen an der Hauptkette. Soweit diese nicht bereits während der Herstellung der Hauptkette entstanden sind, müssen sie nachträglich erzeugt werden.

Dies kann z.B. durch Bestrahlung des Polymers geschehen, wobei direkt Radikalstellen auf der Hauptkette entstehen. Sind diese Radikale langlebig genug, um das Graft-Monomer erst nach der Bestrahlung zugeben zu können, kann die Nebenreaktion der Homopolymerisation vermieden werden. Das Verfahren strahlungsinduzierter Graftpolymerisation wurde bereits erfolgreich eingesetzt, um verschiedene Ionenaustauschgruppen auf Polyalken-Membranen aufzubringen [68].

Reaktive Gruppen können auch durch Radikalübertragungsreaktionen generiert werden. Dazu werden Primärradikale erzeugt, z.B. durch thermisch zerfallende Initiatoren, die dann direkt oder indirekt über wachsende Polymerradikale das Ausgangspolymer angreifen und ihm ein Atom abstrahieren, so daß ein Startzentrum für das Aufwachsen eines Seitenzweiges entsteht. Auch mit diesem Graftverfahren wurden bereits Polypropylen-Membranen an ihrer Oberfläche modifiziert [69].

Eine dritte Möglichkeit der Erzeugung reaktiver Gruppen besteht in der Anwendung gebräuchlicher organischer Synthesen auf die Hauptpolymerkette. Eine Auswahl geeigneter Gruppen für Graft-Copolymere kann einem Übersichtsartikel von T.C. Chung [70] entnommen werden, auf die Besonderheiten polymeranaloger Reaktionen wurde bereits in Kapitel 4.2 eingegangen.

Wendet man als Graftreaktion die radikalische Polymerisation an, so bestehen auf den ersten Blick weitreichende Analogien zu der Zweischritt-Emulsionspolymerisation, die im vorangegangenen Kapitel 4.3.3 beschrieben wurde. Dort wurde ein Saatlatex ohne Quervernetzungsanteil mit einem zweiten Monomergemisch gequollen und anschließend der Polymerisation unterzogen. Geht man beim Graften von vergleichsweise niedermolekularen und wenig quervernetzten Polymeren aus, so sind die Grenzen zu dieser Methode fließend. Bei Verwendung eines Saatlatexes aus Polyethylacrylate und des Monomers Styrol im zweiten Polymerisationsschritt wurden parallel zur Emulsionspolymerisation auch Graftprozesse beobachtet [71]. Es wurden etliche Parameter identifiziert, die das Verhältnis von Emulsionspolymerisation zu Graftpolymerisation beeinflussen, wie z.B. Reaktionszeit, Monomer/ Saatlatexverhältnis und Initiatorkonzentration.

Möchte man durch Graften unlösliche Ionenaustauschmaterialien erzeugen, so verwendet man als Ausgangspolymere in der Regel makroporöse, hochquervernetzte und damit kaum noch quellfähige Materialien. Vor allem wegen dieser rigiden physikalischen Eigenschaften können die bei der Emulsionspolymerisation üblichen Quellschritte praktisch nicht stattfinden. Polymeranaloge Reaktionen oder auch Polymerisationen an solchen Materialien unterliegen den in Kapitel 4.2.1 genannten starken Einschränkungen, so daß immer Kompromisse hinsichtlich Auswahl geeigneter Reaktionen und praktischer Realisierbarkeit gemacht werden müssen.

Alle hochquervernetzten Polymere besitzen eine große Anzahl ungesättigter Seitenketten. Verwendet man solche Ausgangsmaterialien und copolymerisiert diese mit niedermolekularen Monomeren unter Verwendung eines thermisch zerfallenden Initiators, so gibt es zwei unterschiedliche Startreaktionsmöglichkeiten. Zum einen kann das Primärradikal das Ausgangspolymer angreifen und ihm, sofern vorhanden, ein allylisches H-Atom entreißen oder das Monomer attackieren. Je nach Stabilität der entstehenden Radikale werden beide Mechanismen beobachtet:

Beim Graften auf Polybutadien mit Methylmethacrylat unter Verwendung von Benzoylperoxid als Initiator wird vorrangig der Angriff auf die Hauptkette beobachtet ($P^*:M^*=1,85:1$) [72], während beim Graften mit Styrol unter sonst identischen Bedingungen nahezu das umgekehrte Verhältnis beobachtet wird ($P^*:M^*=1:1,61$) [73]. Der Angriff auf die Hauptkette ist zu bevorzugen, da beim Angriff auf das Monomer die Homopolymerisation ohne Graftprozeß als Nebenreaktion möglich ist.

Da Styrol und entsprechend die beim Polymerisieren von Divinylbenzol verbliebenen Vinylgruppen durch Delokalisierung über das π -System des Aromaten stabile Radikale bilden, sollte beim Graften auf Divinylbenzol-Harzen der Radikalstarterangriff bevorzugt auf das Ausgangspolymer erfolgen und der Anteil der Homopolymerisation der Monomere von geringer Bedeutung sein. Nachteil solch stabiler Radikale ist natürlich deren geringe Reaktivität. Daher ist das Graften auf diesem Grundgerüsttyp nur mit Monomeren erfolgsversprechend, die eine geringe Elektronendichte an der Doppelbindung aufweisen, und daher Charge-Transfer-Komplexe mit Styrol ausbilden können. Sollen dennoch Monomere mit elektronenreichen Doppelbindungen eingesetzt werden, so kann mit Gemischen aus Elektronendonator- und -akzeptormonomeren gearbeitet werden, man ist dann aber bereits im Bereich der Terpolymerisation mit einer entsprechend höheren Anzahl an Polymerisationsparametern.

Als Abbruchreaktionen finden die üblichen Rekombinationen der M^* - und P^* -Radikale statt.

Möchte man modifizierte Kunststoffe für großtechnische Verwendungszwecke herstellen, so bedient man sich oft auch hier der Graftpolymerisation, allerdings unter völlig unterschiedlichen Randbedingungen. In der Kunststoffverarbeitung kommen Verfahren wie z.B. Extrudieren, Kalandrieren, Pressen, Spritzgießen, Beschichten und Schäumen zur Anwendung [67]. Entsprechend vielfältig sind die Ansätze, in diese Verfahren Graftprozesse zu implementieren, als Beispiel sei die radikalische Graftpolymerisation von Maleinsäureanhydrid auf Polypropylen genannt, die während des Extrudierens des Polymers stattfinden soll [74]. Es zeigte sich ein nur geringer Graftanteil bei Verwendung von Maleinsäureanhydrid als alleinigem Monomer. Setzte man als weiteres Monomer Styrol zu, welches mit Maleinsäureanhydrid aufgrund der Ausbildung von Charge-Transfer-Komplexen gut Copolymere bildet, konnte eine erhebliche Steigerung des Graftanteils erzielt werden. Diese Beobachtung wurde auch mit weiteren Comonomeren bestätigt [75], daraus ist ersichtlich, daß auch bei Polymerisationen in Schmelzen die o.g. Gesetzmäßigkeiten Gültigkeit haben.

5 Synthese und Charakterisierung neuer Packungsmaterialien

Es wurden vier unterschiedliche Synthesewege zur Herstellung schwach saurer Kationenaustauscher beschrieben. Sie gehen alle von hochquervernetzten Grundgerüsten aus und erzeugen die Austauschfunktion in ein bis zwei Reaktionsschritten. Die in Abbildung 5-1 rechts dargestellte Reaktion mit der Phosphorsäure benötigt als Edukt die Glycidylgruppe, die Friedel-Crafts-Acylierung geht vom Benzolring aus, die beiden anderen Reaktionen sind universell auf andere Polymerarten übertragbar.

Aus der schematischen Darstellung in Abbildung 5-1 ist ersichtlich, daß die eingeführten Austauschgruppen jeweils unterschiedlich an das Grundgerüst gebunden sind:

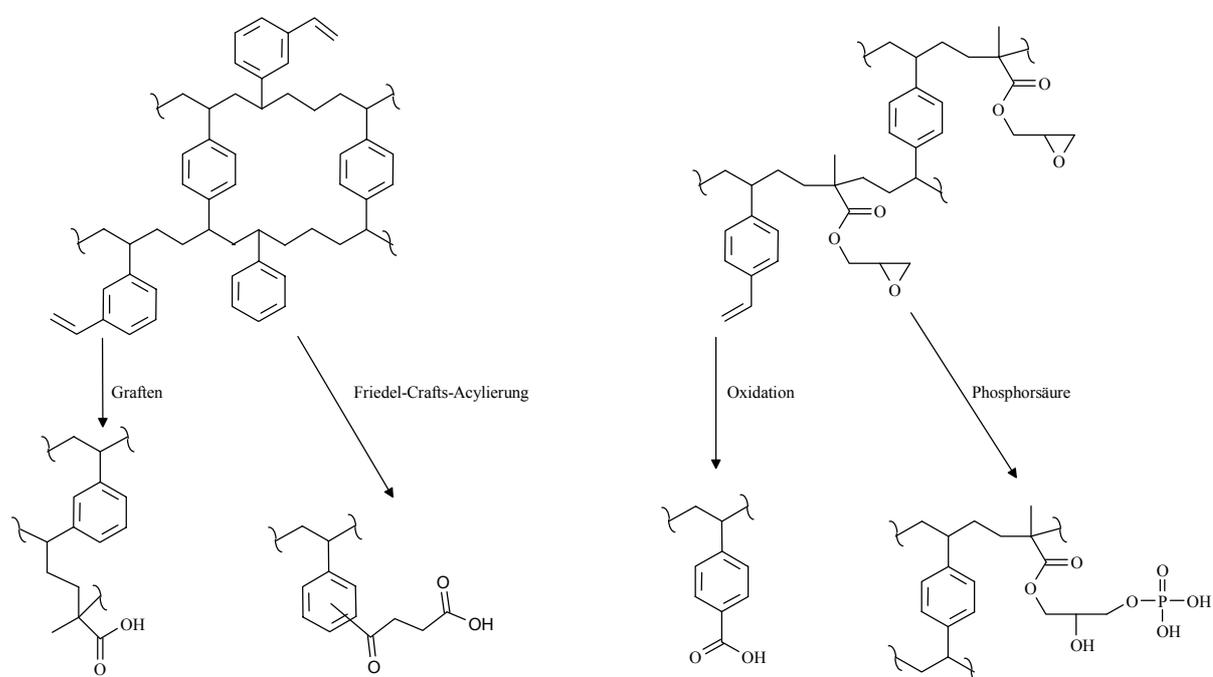


Abbildung 5-1: Synthesestrategien zur Herstellung schwach saurer Kationenaustauscher

Die durch Oxidation erhaltene Carbonsäuregruppe ist direkt an das aromatische Grundgerüst gebunden, die drei anderen Synthesewege erzeugen einen Spacer zwischen Grundgerüst und Austauschfunktion. Beim Graften besteht dieser Spacer aus einer gesättigten Kohlenstoffkette, bei der Friedel-Crafts-Acylierung enthält er zusätzlich eine Carbonylgruppe. Beim aus dem Glycidylmethacrylatharz erzeugten Phosphorsäureaustauscher enthält der Spacer zwei Estergruppierungen und zusätzlich eine Alkoholgruppe.

5.1 Charakterisierung von Ausgangspolymeren

Es gibt eine Vielzahl an Eigenschaften, die zur Charakterisierung von Ausgangspolymeren herangezogen werden können, aus makromolekularer Sicht seien beispielhaft Molmasse, Konstitutionsisomerie, Taktizität und Konformation genannt.

Für polymeranaloge Umsetzungen derselben zu Ionenaustauschern sind neben der Verfügbarkeit geeigneter chemischer Gruppierungen als Angriffspunkte vor allem die physikalischen Eigenschaften wie Größe der Oberfläche, Porenlänge und -durchmesser sowie Porenvolumen interessant.

Für die Verwendung der Ionenaustauscher in der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie spielen zusätzlich noch Eigenschaften wie Gestalt, Größe und Größenverteilung der Polymerpartikel eine Rolle.

Die meisten der verwendeten Ausgangspolymere wurden hinsichtlich ihres Porenvolumens und ihrer Porengrößenverteilung mittels inverser Größenausschlußchromatographie charakterisiert, weiterhin wurde bis auf eine Ausnahme von allen Harzen noch eine REM-Aufnahme angefertigt, um Informationen über Partikeldurchmesser, Partikelform und Größenverteilung zu erlangen.

Die inverse Größenausschlußchromatographie wurde bereits in Kapitel 2.1.3 beschrieben. Bei ihr werden Chromatogramme von Substanzgemischen bekannter Größenverteilung aufgenommen, gemäß Gleichung 2-1 ist das Elutionsvolumen einer Testsubstanz mit dem ihm zugänglichen Porenvolumenanteil verknüpft. Die kleinste Testsubstanz sollte so gewählt werden, daß sie den gesamten Porenbereich durchdringen kann - dann ist die Summe aus Zwischenkornvolumen V_z und Porenvolumen V_p zugänglich. Die größte Testsubstanz sollte vom Porenvolumen komplett ausgeschlossen werden, um das Zwischenkornvolumen ermitteln zu können. Das Porenvolumen kann dann durch einfache Differenzbildung ermittelt werden.

Weiterhin können den Molekulargewichten der jeweiligen Testsubstanzen gemäß Gleichung 2-2 zugängliche Porenradien zugeordnet werden (vergl. Tabelle 5-1).

Eine Möglichkeit, die so gewonnenen Daten graphisch darzustellen, ist die integrale Verteilungskurve, bzw. Rückstandssummenverteilung. Dafür wird der prozentual zugängliche Anteil R des Porenvolumens der jeweiligen Testsubstanz gemäß Gleichung 5-1 berechnet und gegen den Porendurchmesser aufgetragen.

$$R = 100 \cdot \frac{V_e - V_z}{V_p} = 100 \cdot K$$

Gleichung 5-1

Der so ermittelte Prozentwert gibt den Anteil des Porenvolumens an, der auf jene Poren entfällt, deren Durchmesser größer / gleich als der angegebene ist.

Der Porendurchmesser bei R=50% entspricht dem mittleren Porendurchmesser des untersuchten Polymers.

5.2 Physikalische Eigenschaften der verwendeten Grundgerüste

In dieser Arbeit wurden 13 verschiedene Divinylbenzol- und Methacrylat-Harze als Grundgerüste verwendet, welche aus drei Dissertationen stammen [64, 76, 77]. Sie wurden aus den in Abbildung 5-2 gezeigten Monomeren durch Homo- bzw. Copolymerisation hergestellt.

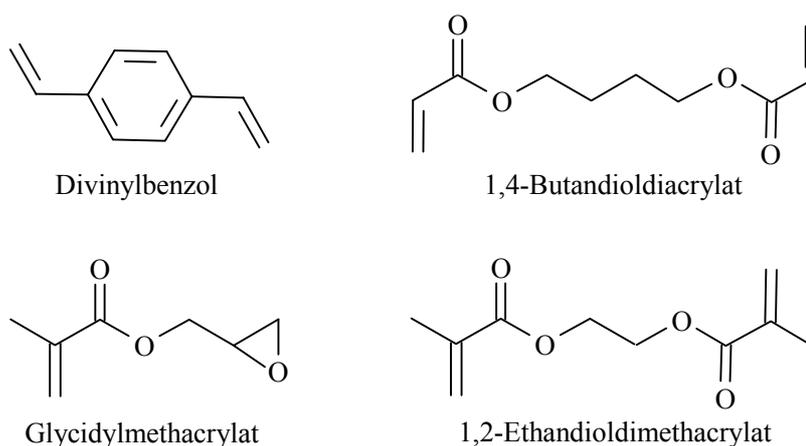


Abbildung 5-2: Monomereinheiten der verwendeten Grundgerüste

Mit Ausnahme des Glycidylmethacrylats handelt es sich um zweifach ungesättigte Monomere. Daher weisen die verwendeten Grundgerüste, außer dem GMA75-Harz, welches 75Mol-% Glycidylmethacrylats enthält, eine hohe Quervernetzung auf und sollten die in Kapitel 4.1 genannten Anforderungen an Packungsmaterialien erfüllen.

Die meisten dieser Harze wurden hinsichtlich ihres Porenvolumens und ihrer Porengrößenverteilung mittels inverser Größenausschlusschromatographie charakterisiert. Dafür wurden sie in Edelstahlsäulen mit der Dimension 250 mm x 4 mm ID gepackt und mit den in Tabelle 5-1 [76] genannten Standards vermessen. Die dort angegebenen zugänglichen Porenradien wurden gemäß Gleichung 2-2 berechnet.

Die bei den einzelnen Harzen genannten Werte für das Porenvolumen beziehen sich auf die Säulendimension 250 mm x 4 mm ID.

Tabelle 5-1: Standards für die inverse Größenausschlußchromatographie [76]

Standard	Molekulargewicht [g/mol]	Zugänglicher Porenradius (nach Halasz et.al. [6]) [nm]	Konzentration [mg/ml THF]
Polystyrol	3.150.000	423	0,1
Polystyrol	1.290.000	249	0,1
Polystyrol	520.000	146	0,1
Polystyrol	220.500	88,1	0,1
Polystyrol	96.000	53,9	0,1
Polystyrol	39.000	31,7	0,1
Polystyrol	20.650	21,8	0,1
Polystyrol	10.850	14,9	0,1
Polystyrol	5.460	9,94	0,1
Polystyrol	2.100	5,66	0,1
Polystyrol	1.050	3,76	0,1
Polystyrol	580	2,65	0,1
4,4'-Di-tert.-buthyl-biphenyl	266	1,67	0,0025
4-Phenylbiphenyl	224	1,51	0,0025
1-Phenylhexan	162	1,25	0,2
Propylbenzol	120	1,05	0,2
Toluol	92	0,89	0,1

5.2.1 Divinylbenzol-Harze

DVB1 und DVB2

Diese Harze entstammen der Dissertation von Köhler [64].

(Dortige Bezeichnungen P250897 und P110997B). Charakterisiert wurden diese Harze durch Aufnahmen am Rasterelektronen-Mikroskop.

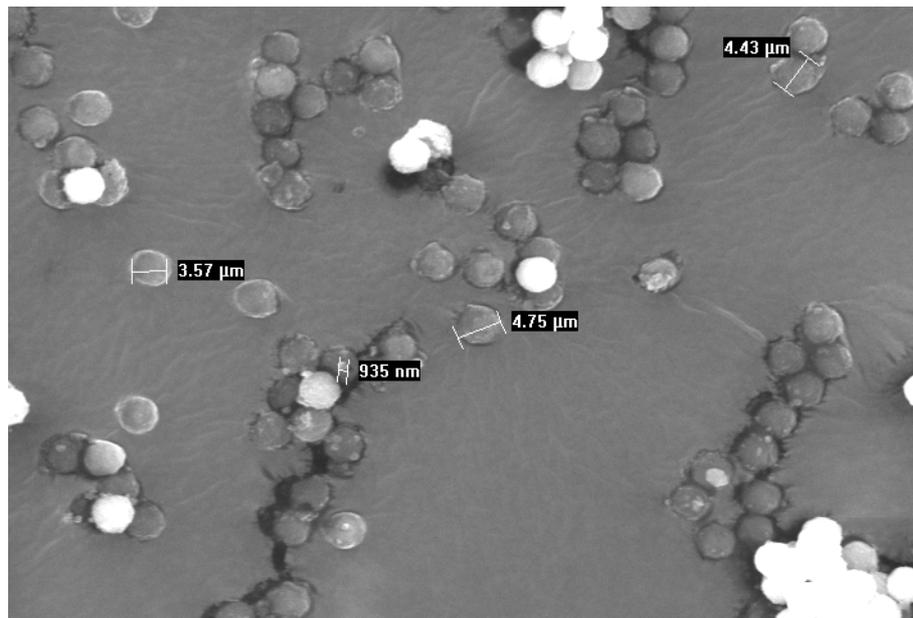


Abbildung 5-3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des DVB1-Harzes

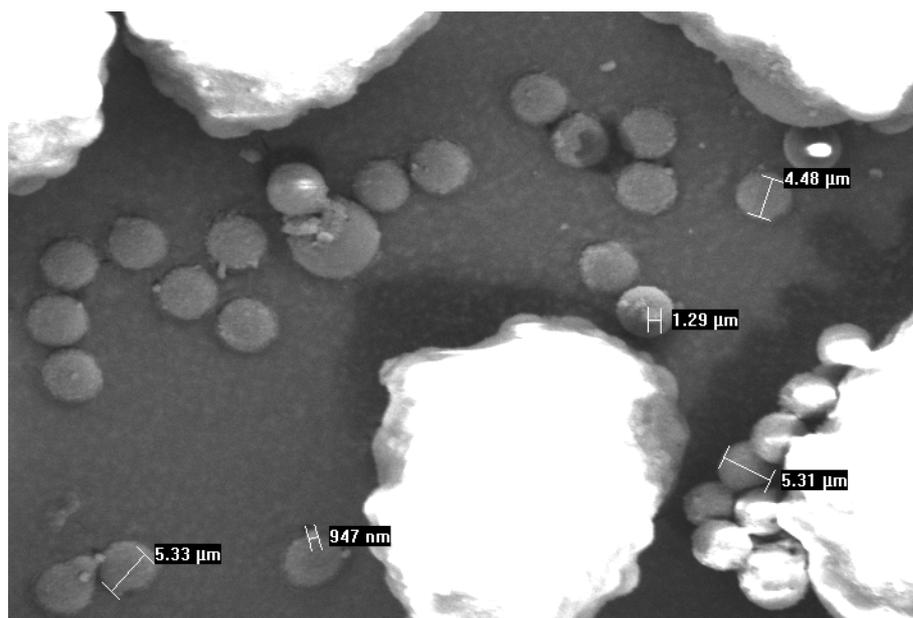


Abbildung 5-4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des DVB2-Harzes

Den REM-Aufnahmen kann für das DVB1-Harz ein Partikeldurchmesser von 3,5 bis 5 μm und für das DVB2-Harz von 4,5 bis 5,5 μm entnommen werden. Die Teilchen in diesem Größenbereich zeigen eine gute sphärische Form und eine nahezu glatte Oberfläche. Ungewöhnlich ist beim DVB2-Harz das Vorhandensein von Teilchen mit einem deutlich größerem Durchmesser von ca. 40 μm . Daß diese durch Agglomeration von kleinen Teilchen entstanden sind, ist aufgrund der sehr kompakten Form wenig wahrscheinlich.

DVB3

Dieses Harz entstammt der Dissertation von Fübler [76].

(Dortige Bezeichnung P111198).

Über dieses Harz liegen keine direkten Daten vor. Es wurde unter gleichen Synthesebedingungen wie das DVB4-Harz hergestellt, die Ansatzgröße war lediglich eine kleinere. Daher kann von Eigenschaften ausgegangen werden, die denen des DVB4-Harzes ähnlich sind.

DVB4

Dieses Harz entstammt der Dissertation von Fübler [76].

(Dortige Bezeichnung P181198). Charakterisiert wurde dieses Harz durch inverse Größenausschlußchromatographie, sowie durch eine Aufnahme am Rasterelektronen-Mikroskop.

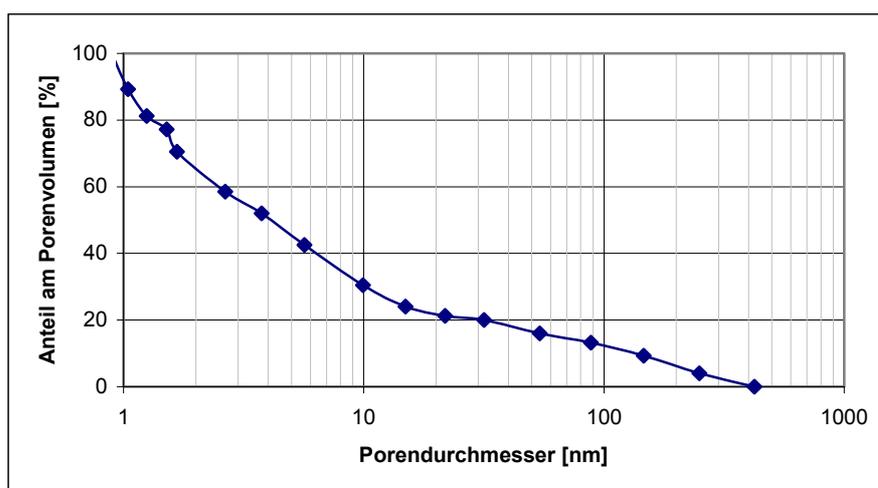


Abbildung 5-5: Rückstandssummenverteilung des Porenvolumens des DVB4-Harzes

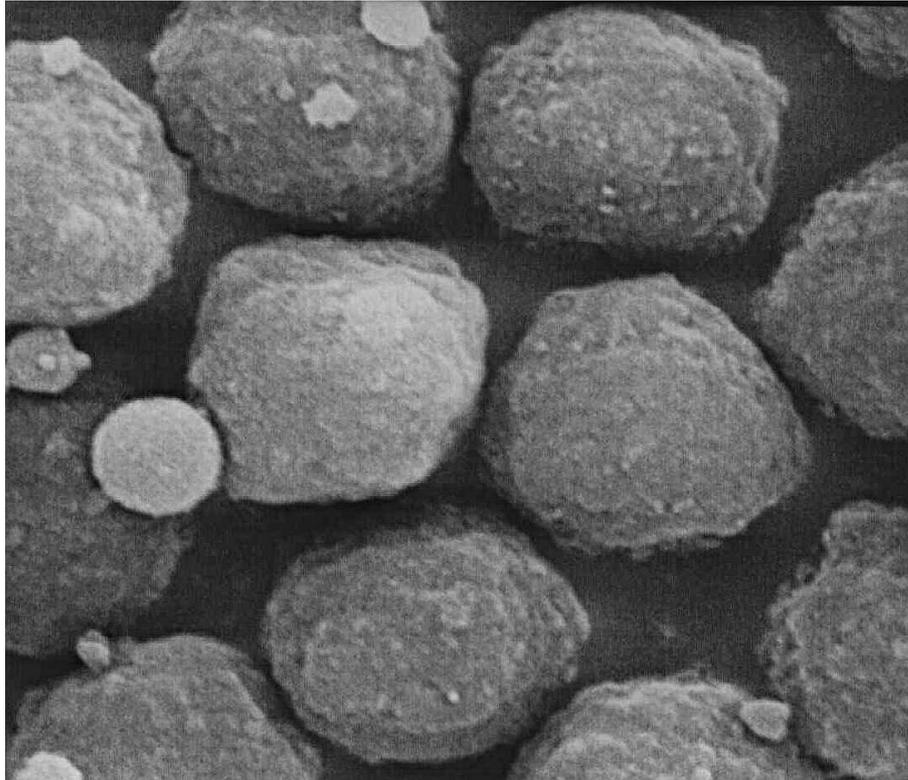


Abbildung 5-6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des DVB4-Harzes

Diesen Messungen können folgende Daten entnommen werden:

Tabelle 5-2: Eigenschaften des DVB4-Harzes

Polymereigenschaft	Wert
Partikeldurchmesser	3,6 μm
Mittlerer Porendurchmesser	4,16 nm
Porenvolumen	1,20 ml/Säule

Aus der REM-Aufnahme ist ersichtlich, daß die Polymerpartikel eine nahezu glatte Oberfläche und nur geringe Abweichungen von der sphärischen Form aufweisen. Es sind zwar Partikel mit deutlich kleinerem Durchmesser enthalten, diese sollten aber in dem Sedimentationsschritt der Funktionalisierungsprozedur abgetrennt werden.

Die in Abbildung 5-5 gezeigte Kurve der Rückstandssummenverteilung zeigt im linken Drittel einen relativ steilen Kurvenverlauf, der dann im weiteren Verlauf abflacht. Das bedeutet eine vergleichsweise enge Verteilung des Porendurchmessers im Bereich von 1 bis 10nm. Größere Poren als 10nm haben einen Volumenanteil von lediglich 30%. Daraus kann geschlossen werden, daß dieses Harz eine große spezifische Oberfläche hat.

DVB5

Dieses Harz entstammt der Dissertation von Fübler [76].

(Dortige Bezeichnung P310599II). Charakterisiert wurde dieses Harz durch inverse Gr  benausschlu  chromatographie, sowie durch eine Aufnahme am Rasterelektronen-Mikroskop.

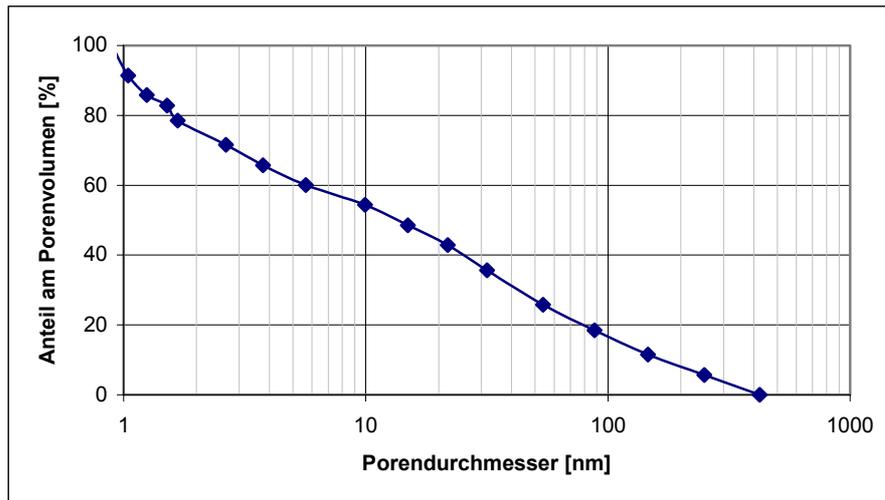


Abbildung 5-7: Rückstandssummenverteilung des Porenvolumens des DVB5-Harzes

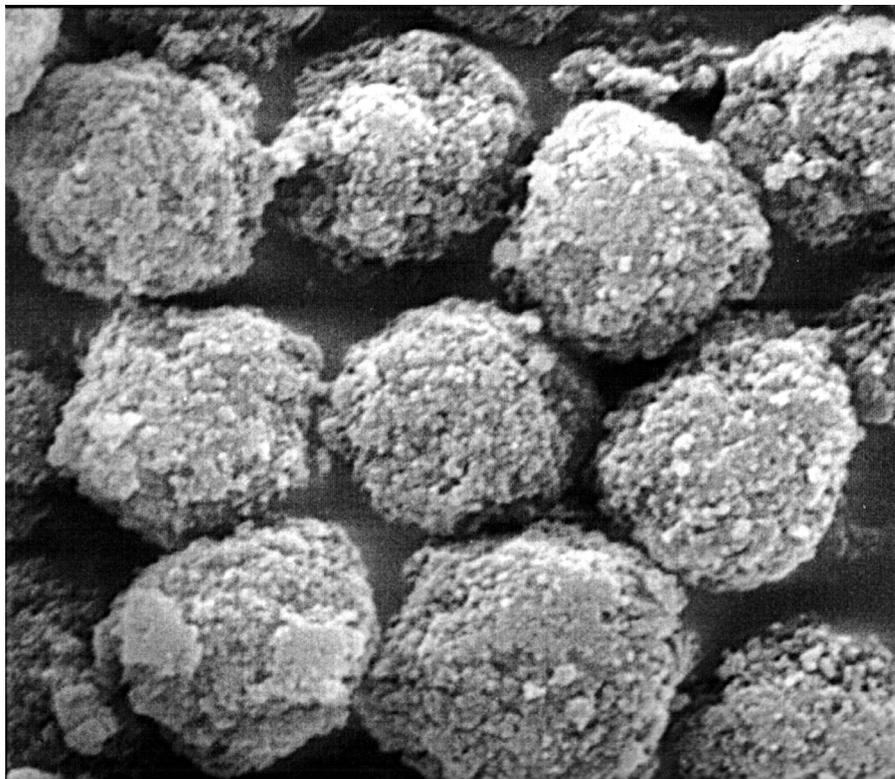


Abbildung 5-8: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des DVB5-Harzes

Tabelle 5-3: Eigenschaften des DVB5-Harzes

Polymereigenschaft	Wert
Partikeldurchmesser	3,2 μm
Mittlerer Porendurchmesser	13,13 nm
Porenvolumen	1,12 ml/Säule

Aus der REM-Aufnahme ist ersichtlich, daß die Polymerpartikel eine nahezu ideal sphärische Form und einen weitgehend einheitlichen Durchmesser aufweisen. Die Polymerpartikel besitzen aber eine offenporige Oberfläche, dies spiegelt sich in der im gesamten Bereich sehr flach verlaufenden Kurve der Rückstandssummenverteilung wieder, das Porenvolumen verteilt sich nahezu gleichmäßig auf den gesamten Porengrößenbereich. Der Anteil des Volumens der Poren mit einem Durchmesser größer als 10nm beträgt fast 55% und über 100nm noch ca. 17%.

DVB6

Dieses Harz entstammt der Dissertation von Fäßler [76].

(Dortige Bezeichnung P030999II). Charakterisiert wurde dieses Harz durch inverse Größenausschlußchromatographie, sowie durch eine Aufnahme am Rasterelektronen-Mikroskop.

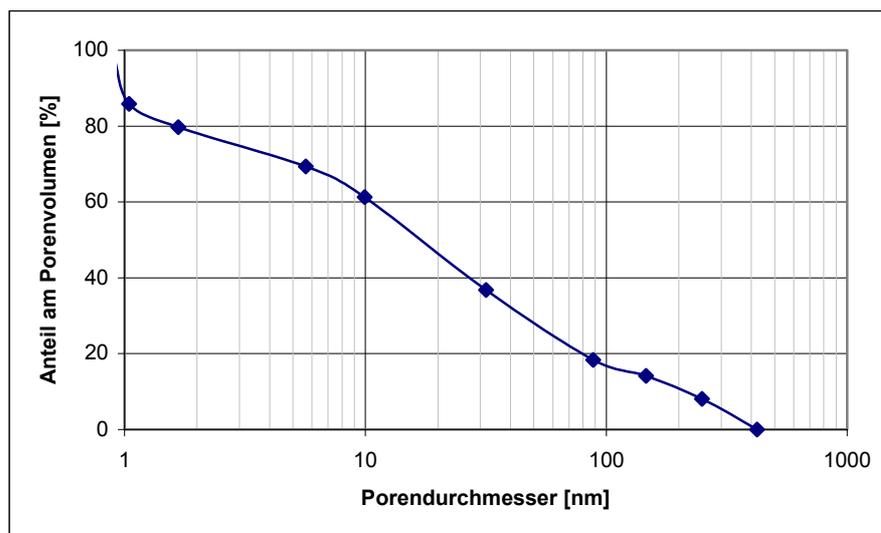


Abbildung 5-9: Rückstandssummenverteilung des Porenvolumens des DVB6-Harzes

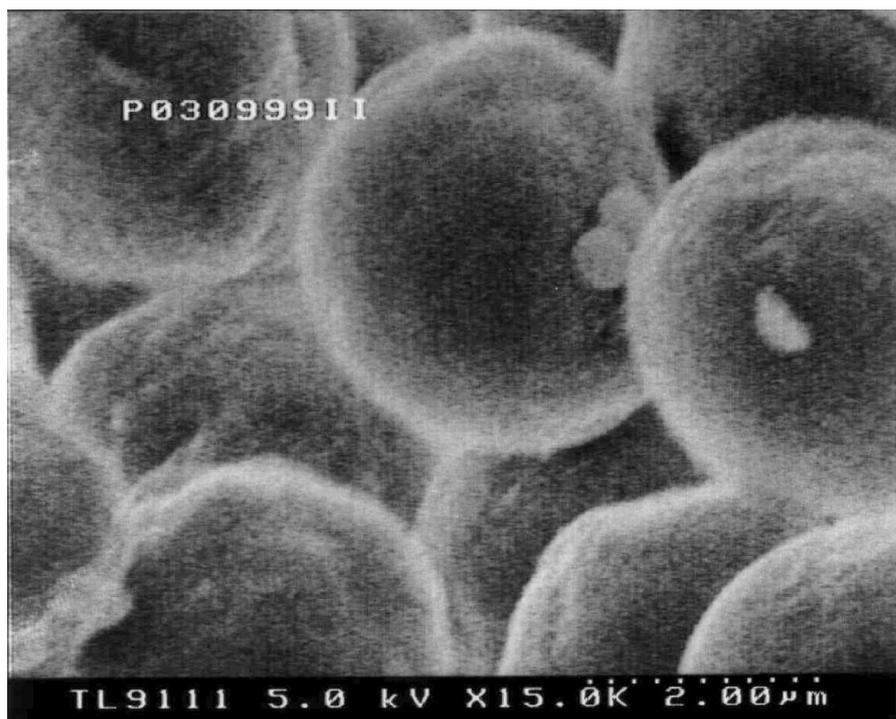


Abbildung 5-10: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des DVB6-Harzes

Diesen Messungen können folgende Daten entnommen werden:

Tabelle 5-4: Eigenschaften des DVB6-Harzes

Polymereigenschaft	Wert
Partikeldurchmesser	3,5 μm
Mittlerer Porendurchmesser	19,9 nm
Porenvolumen	0,76 ml/Säule

Aus der REM-Aufnahme ist ersichtlich, daß die Polymerpartikel eine nahezu ideal sphärische Form und einen sehr einheitlichen Durchmesser aufweisen. Die Oberfläche zeigt keine größeren Erhöhungen und Vertiefungen.

Die in Abbildung 5-9 gezeigte Kurve der Rückstandssummenverteilung zeigt einen steileren Verlauf im Bereich von 10-100nm - auf diesen Porenbereich entfallen ca. 40% des Porenvolumens. Weitere 40% des Volumens sind in Poren mit einem Durchmesser von weniger als 10nm. Poren mit einem Durchmesser von über 100nm haben einen vergleichsweise geringen Anteil von unter 20% - dies steht in Einklang mit der glatten Oberfläche, die aus der REM-Aufnahme ersichtlich ist.

5.2.2 Divinylbenzol-Glycidymethacrylat-Harze

GMA25

Dieses Harz entstammt der Dissertation von Füßler [76].

(Dortige Bezeichnung P061098I). Charakterisiert wurde dieses Harz durch eine Aufnahme am Rasterelektronen-Mikroskop.

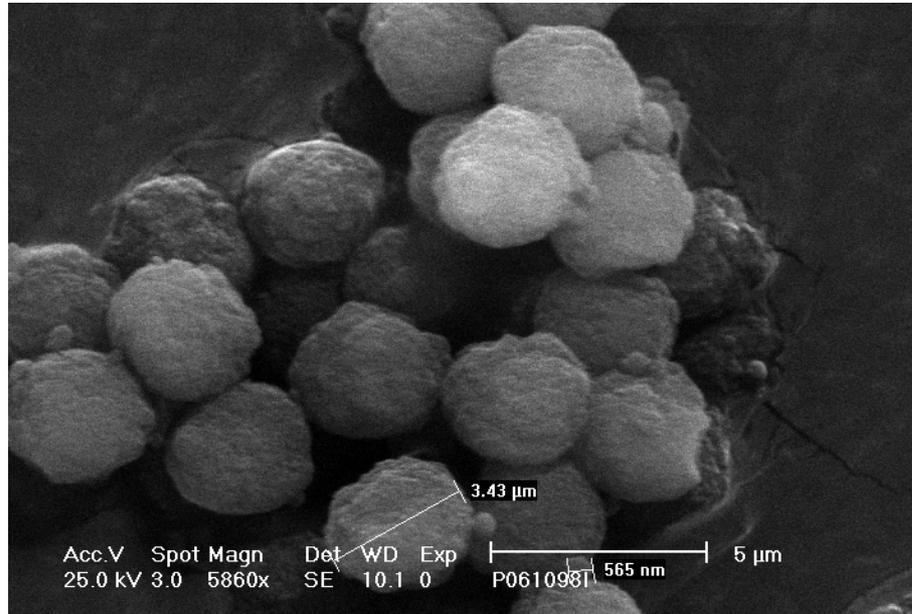


Abbildung 5-11: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des GMA25-Harzes

Der REM-Aufnahme kann für das GMA25-Harz ein Partikeldurchmesser von 3,5 μm entnommen werden. Die Teilchen zeigen nur geringe Abweichungen von der sphärischen Form und eine nahezu glatte Oberfläche.

GMA75

Dieses Harz entstammt der Dissertation von Köhler [64].

(Dortige Bezeichnung P170897A). Charakterisiert wurde dieses Harz durch eine Aufnahme am Rasterelektronen-Mikroskop.

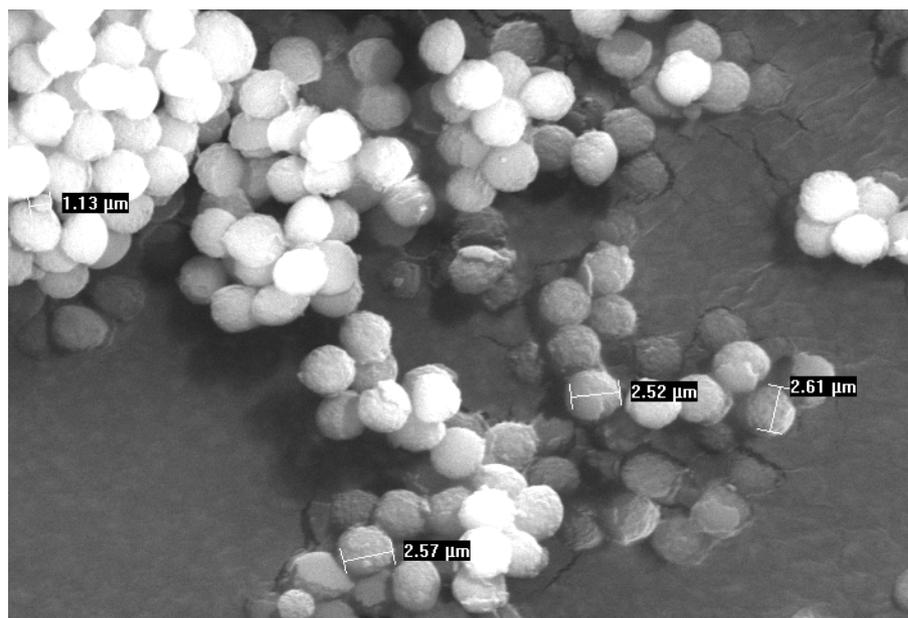


Abbildung 5-12: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des GMA75-Harzes

Der REM-Aufnahme kann für das GMA75-Harz ein sehr einheitlicher aber vergleichsweise geringer Partikeldurchmesser von nur 2,5 µm entnommen werden. Die Teilchen zeigen kaum Abweichungen von der sphärischen Form und eine nahezu glatte Oberfläche.

5.2.3 Butandioldiacrylat-Ethandioldimethacrylat-Harze

B-E1

Dieses Harz entstammt der laufenden Dissertation von Schütze [77].

(Dortige Bezeichnung P130999Sb). Charakterisiert wurde dieses Harz durch inverse Größenausschlußchromatographie, sowie durch eine Aufnahme am Rasterelektronen-Mikroskop.

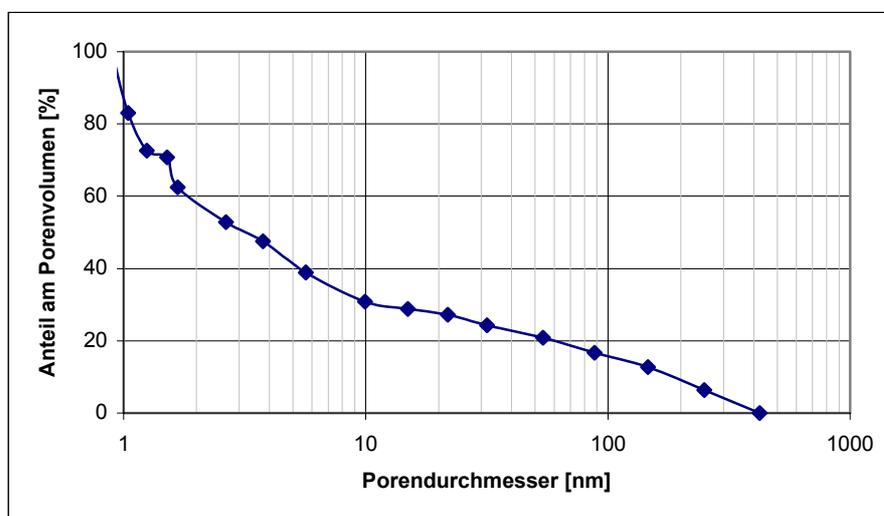


Abbildung 5-13: Rückstandssummenverteilung des Porenvolumens des B-E1-Harzes

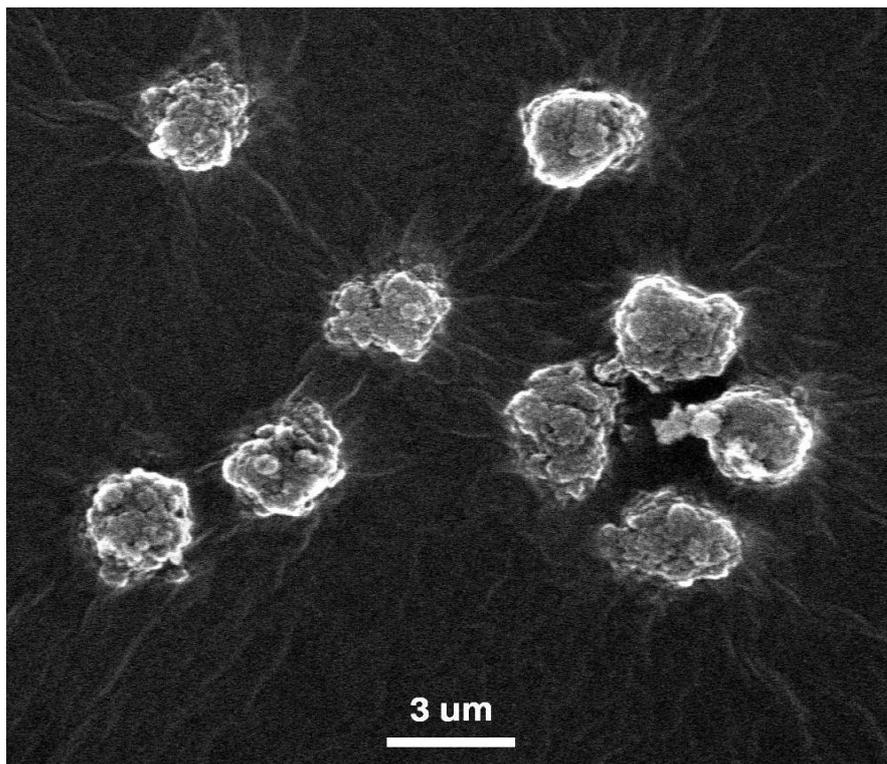


Abbildung 5-14: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des B-E1-Harzes

Diesen Messungen können folgende Daten entnommen werden:

Tabelle 5-5: Eigenschaften des B-E1-Harzes

Polymereigenschaft	Wert
Partikeldurchmesser	2,8 μm
Mittlerer Porendurchmesser	3,24 nm
Porenvolumen	0,96 ml/Säule

Aus der REM-Aufnahme ist ersichtlich, daß die Partikelgrößenverteilung an sich als eng zu betrachten ist. Die Polymerpartikel besitzen aber eine sehr unebene Oberfläche, die vermuten läßt, daß es sich um Agglomerate vieler kleiner Polymerpartikel von einer Größe von ca. 500nm handelt. Dennoch verläuft die in Abbildung 5-5 dargestellte Kurve der Rückstandssummenverteilung im linken Drittel relativ steil, das bedeutet einen vergleichsweise hohen Porenvolumenanteil der Poren im Bereich von 1 bis 10nm. Dieses steht im Widerspruch zu der zerklüfteten Oberfläche, da diese im äußeren Bereich sehr große Poren erkennen läßt.

Laut der Rückstandssummenverteilung haben Poren mit einem Durchmesser über 10nm einen Volumenanteil von lediglich 30%, dies würde eine große spezifische Oberfläche bedeuten.

B-E2

Dieses Harz entstammt der laufenden Dissertation von Schütze [77].

(Dortige Bezeichnung P111000Sa). Charakterisiert wurde dieses Harz durch inverse Größenausschlußchromatographie, sowie durch eine Aufnahme am Rasterelektronen-Mikroskop.

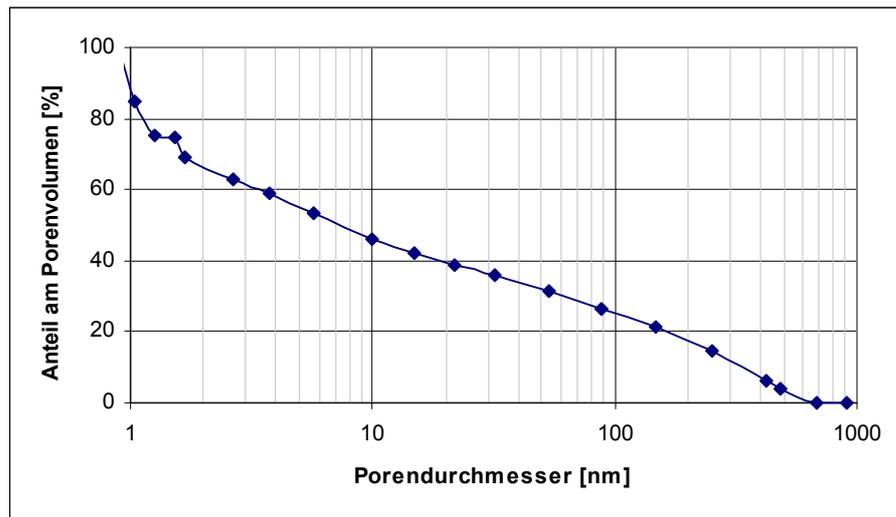


Abbildung 5-15: Rückstandssummenverteilung des Porenvolumens des B-E2-Harzes

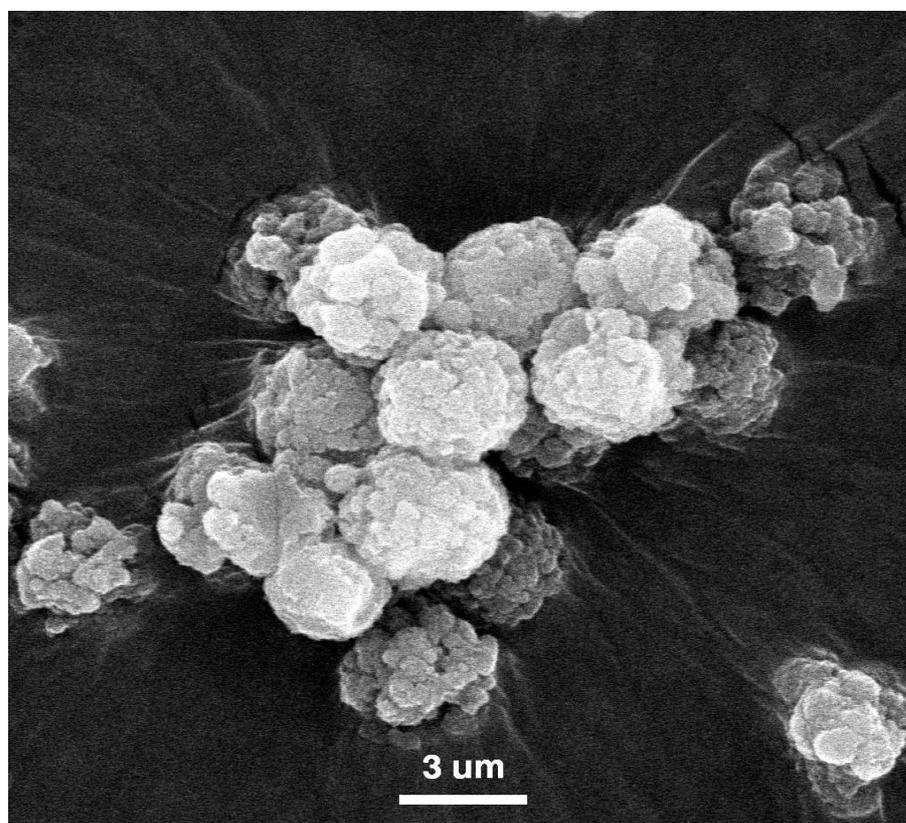


Abbildung 5-16: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des B-E2-Harzes

Diesen Messungen können folgende Daten entnommen werden:

Tabelle 5-6: Eigenschaften des B-E2-Harzes

Polymereigenschaft	Wert
Partikeldurchmesser	3,5 μm
Mittlerer Porendurchmesser	7,55 nm
Porenvolumen	0,89 ml/Säule

Aus der REM-Aufnahme ist ersichtlich, daß die Partikelgrößenverteilung an sich als eng zu betrachten ist. Die Polymerpartikel besitzen aber eine sehr unebene Oberfläche, die vermuten läßt, daß es sich um Agglomerate vieler kleiner Polymerpartikel von einer Größe von ca. 500nm handelt. Diese zerklüftete Oberfläche spiegelt sich auch in der oberhalb von 3nm sehr flach verlaufenden Kurve der Rückstandssummenverteilung wieder - der Anteil des Volumens der Poren mit einem Durchmesser größer als 10nm beträgt fast 50% und über 100nm immerhin ca. 25%. Die Partikel sind nicht als sphärisch zu bezeichnen.

B-E3

Dieses Harz entstammt der laufenden Dissertation von Schütze [77].

(Dortige Bezeichnung P111000Sb). Charakterisiert wurde dieses Harz durch inverse Größenausschlußchromatographie, sowie durch eine Aufnahme am Rasterelektronen-Mikroskop.

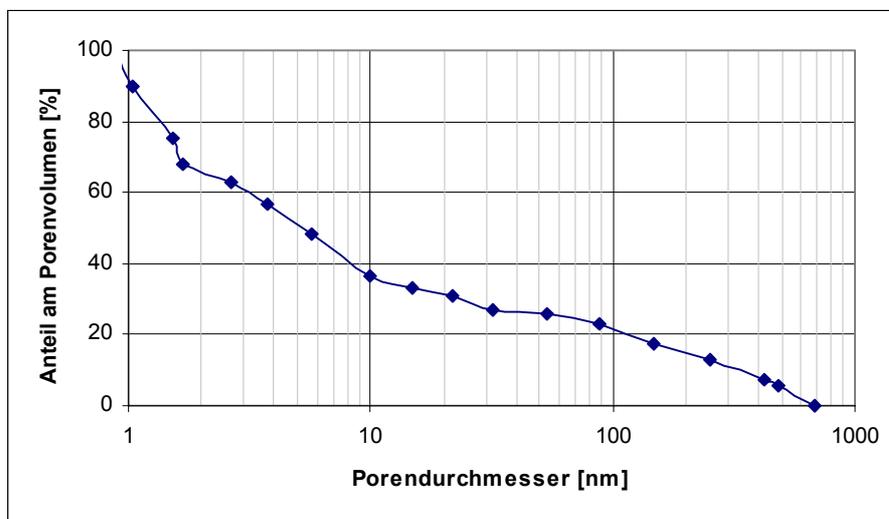


Abbildung 5-17: Rückstandssummenverteilung des Porenvolumens des B-E3-Harzes

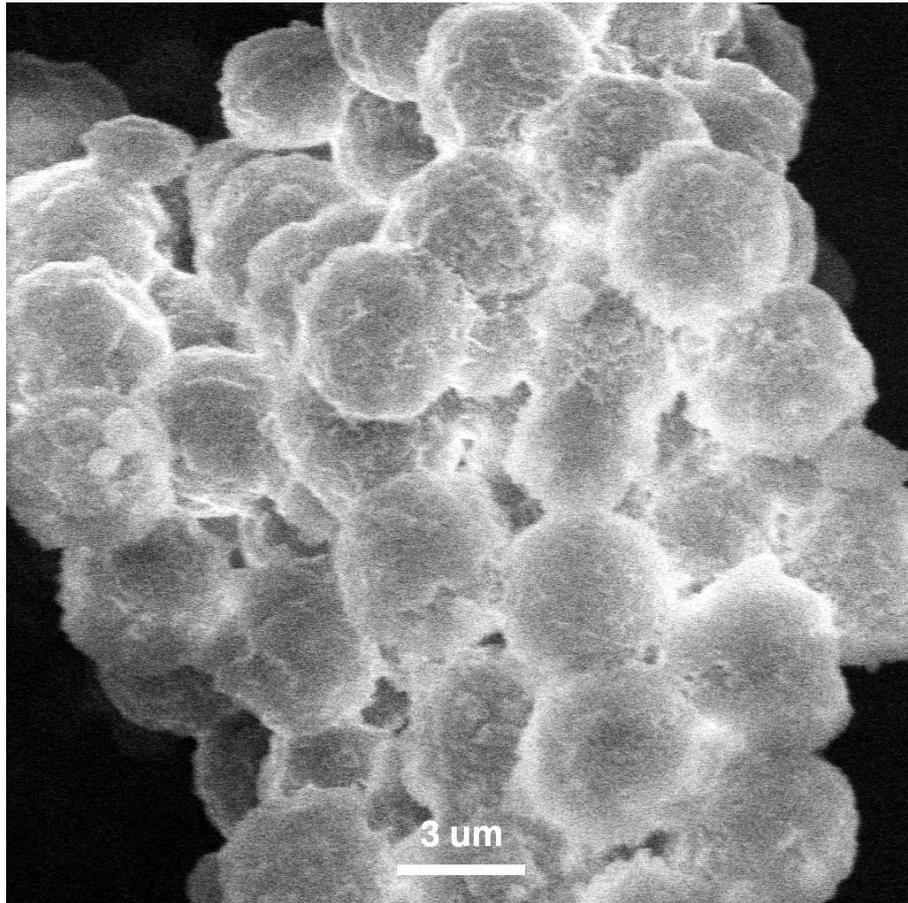


Abbildung 5-18: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des B-E3-Harzes

Diesen Messungen können folgende Daten entnommen werden:

Tabelle 5-7: Eigenschaften des B-E3-Harzes

Polymereigenschaft	Wert
Partikeldurchmesser	4 µm
Mittlerer Porendurchmesser	5,26 nm
Porenvolumen	1,02 ml/Säule

Aus der REM-Aufnahme ist ersichtlich, daß die Partikelgrößen einheitlich sind. Die Polymerpartikel besitzen zwar auch hier eine unebene Oberfläche, dies ist aber deutlich schwächer ausgeprägt als beim B-E2-Harz. Entsprechend verläuft die Kurve der Rückstandssummenverteilung im linken Drittel steiler, was einen höheren Volumenanteil der kleineren Poren und damit eine größere spezifische Oberfläche bedeutet. Die Partikel dieses Harzes können in guter Näherung als sphärisch bezeichnet werden.

B-E4

Dieses Harz entstammt der laufenden Dissertation von Schütze [77].

(Dortige Bezeichnung P161000Sa). Charakterisiert wurde dieses Harz durch inverse Größenausschlußchromatographie, sowie durch eine Aufnahme am Rasterelektronen-Mikroskop.

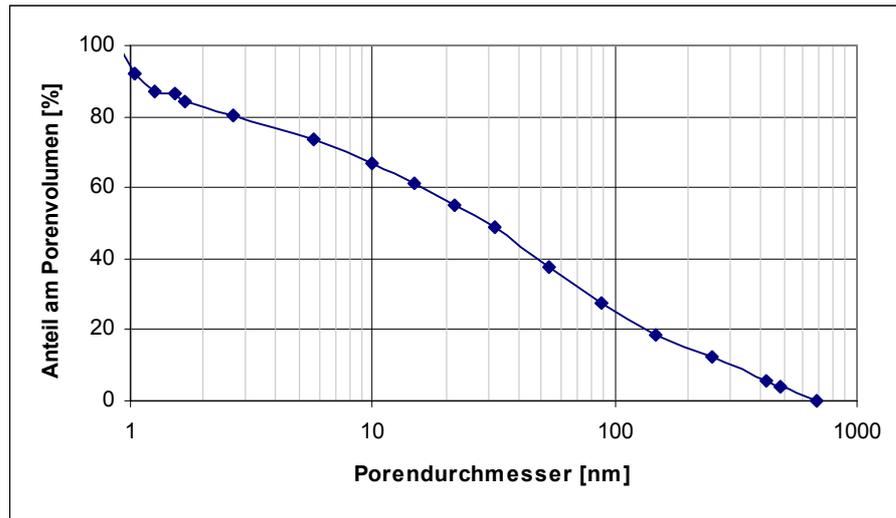


Abbildung 5-19: Rückstandssummenverteilung des Porenvolumens des B-E4-Harzes

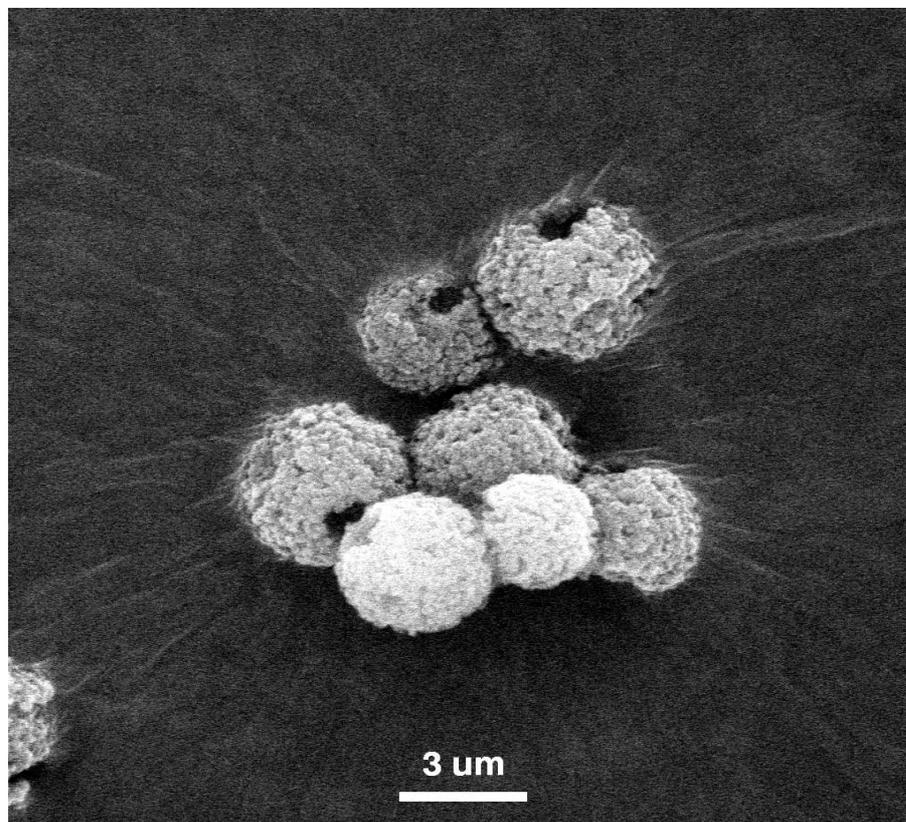


Abbildung 5-20: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des B-E4-Harzes

Diesen Messungen können folgende Daten entnommen werden:

Tabelle 5-8: Eigenschaften des B-E4-Harzes

Polymereigenschaft	Wert
Partikeldurchmesser	3-4 μm
Mittlerer Porendurchmesser	29,7 nm
Porenvolumen	1,04 ml/Säule

Aus der REM-Aufnahme ist auch hier ersichtlich, daß die Partikelgrößenverteilung vergleichsweise eng ist und die Polymerpartikel eine unebene Oberfläche besitzen. Besonders augenfällig sind kraterähnliche Vertiefungen bei etwa der Hälfte der abgebildeten Polymerteilchen. Diese Krater und die auch hier zu vermutende Agglomeration kleinerer Partikel sollten der Grund für die ungewöhnlich hoch verlaufende Kurve der Rückstandssummenverteilung sein: Über 60% des Porenvolumens entfällt auf Poren mit einem Durchmesser von größer als 10nm. Da die Kurve der Rückstandssummenverteilung über den gesamten Porengrößenbereich eine annähernd konstante Steigung aufweist, ist die Verteilung der Porendurchmesser sehr breit. Abgesehen von den Kratern können die Partikel in guter Näherung als sphärisch bezeichnet werden.

B-E5

Dieses Harz entstammt der laufenden Dissertation von Schütze [77].

(Dortige Bezeichnung P161000Sb). Charakterisiert wurde dieses Harz durch inverse Größenausschlußchromatographie, sowie durch eine Aufnahme am Rasterelektronen-Mikroskop.

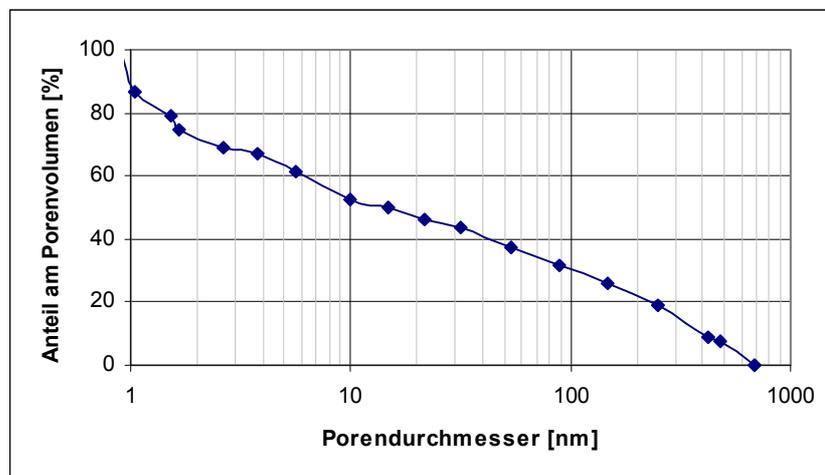


Abbildung 5-21: Rückstandssummenverteilung des Porenvolumens des B-E5-Harzes

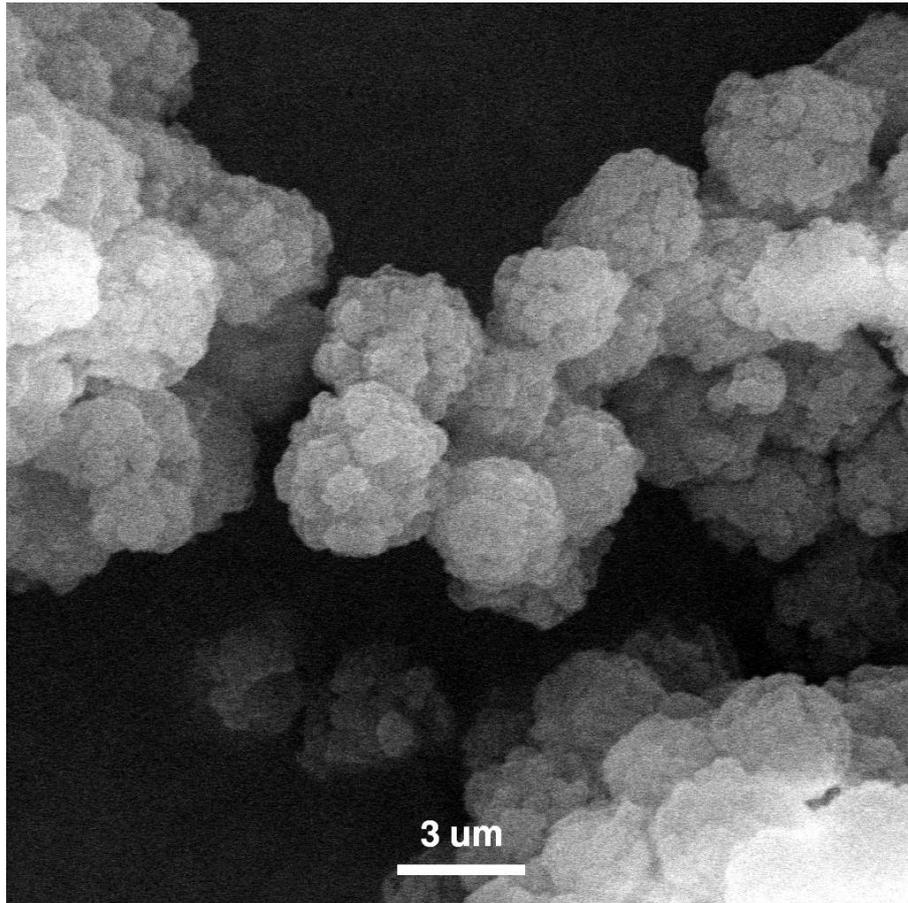


Abbildung 5-22: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des B-E5-Harzes

Diesen Messungen können folgende Daten entnommen werden:

Tabelle 5-9: Eigenschaften des B-E5-Harzes

Polymereigenschaft	Wert
Partikeldurchmesser	3-4 µm
Mittlerer Porendurchmesser	14,4 nm
Porenvolumen	0,73 ml/Säule

Dieses Harz ähnelt sowohl bezüglich der REM-Aufnahme als auch der Rückstandssummenverteilung dem B-E2-Harz. Es ist auch hier zu vermuten, daß es sich um Agglomerate vieler kleiner Polymerpartikel von einer Größe von ca. 500nm handelt. Die Kurve der Rückstandssummenverteilung verläuft insgesamt etwas höher, was sich im größeren mittleren Porendurchmesser ausdrückt. Da die Porengrößenverteilung vergleichsweise breit ist, sollte dieser Zahlenwert jedoch nicht überbewertet werden.

5.2.4 Zusammenfassung

In Tabelle 5-10 bis Tabelle 5-12 sind die physikalischen Eigenschaften der verwendeten Harze - soweit bekannt - im Überblick dargestellt:

Tabelle 5-10: Polymereigenschaften der verwendeten DVB-Harze

Polymereigenschaft	DVB-Harz				
	1	2	4	5	6
Partikeldurchmesser [μm]	ca. 4	ca. 5	3,6	3,2	3,5
Mittlerer Porendurchmesser [nm]			4,16	13,1	19,9
Porenvolumen [ml/Säule]			1,20	1,12	0,76

Tabelle 5-11: Polymereigenschaften der verwendeten GMA-Harze

Polymereigenschaft	GMA-Harz	
	25	75
Partikeldurchmesser [μm]	3,5	2,5

Tabelle 5-12: Polymereigenschaften der verwendeten B-E-Harze

Polymereigenschaft	B-E-Harz				
	1	2	3	4	5
Partikeldurchmesser [μm]	2,8	3,5	4	3-4	3-4
Mittlerer Porendurchmesser [nm]	3,24	7,55	5,26	29,7	14,4
Porenvolumen [ml/Säule]	0,96	0,89	1,02	1,04	0,73

Alle Kurven der Rückstandssummenverteilungen der Porenvolumina verlaufen relativ flach und breit. Je steiler solche Kurven in einem Porendurchmesserbereich verlaufen, desto größer ist dessen Anteil am Gesamtporenvolumen des Polymers und die Porengrößenverteilung ist insgesamt enger.

Es liegt daher die Vermutung nahe, daß alle zur Verfügung stehenden Harze nur in geringem Umfang gleichförmige, zylindrische Poren aufweisen, welche die Polymerpartikel gleichmäßig durchdringen. Überwiegend werden konische Poren vorliegen, die an der Partikeloberfläche einen großen Durchmesser besitzen, welcher sich zum Partikelinneren hin erheblich verkleinert.

Das Porenvolumen bewegt sich sowohl bei den DVB-Harzen als auch bei den B-E-Harzen in einem recht breiten Bereich von 0,7 bis 1,2 ml/Säule. Die mittleren Porendurchmesser der einzelnen Harze weisen noch wesentlich größere Unterschiede auf, bei den DVB-Harzen reicht die Spanne von 4 bis 20nm, bei den B-E-Harzen sogar von 3 bis 30nm. Die Zusammenhänge zwischen den Parametern des Herstellungsverfahrens und den Poreneigenschaften der so erzeugten Ausgangspolymere können den entsprechenden Arbeiten [64, 76, 77] entnommen werden.

Vergleicht man die REM-Aufnahmen der DVB-Harze mit denen der B-E-Harze, so fällt auf, daß die Oberfläche der DVB-Partikel deutlich gleichmäßiger und glatter ist und die Partikel der idealen Kugelform näher kommen. Die GMA-Harze besitzen ebenfalls eine nahezu ideal sphärische Form und eine recht gleichmäßige Oberfläche. Beim GMA25-Harz kann dies sicherlich auf den hohen Gehalt an DVB zurückgeführt werden, aber auch auf das GMA75-Harz, bei dem 75% des DVB durch polareres Glycidylmethacrylat ersetzt wurden, trifft dies zu.

Die Verteilung der Partikeldurchmesser kann in den meisten Fällen als eng angesehen werden. Bei einigen Harzen konnte ein geringer Anteil an kleineren Partikeln beobachtet werden, dieser sollte aber in dem der Synthese nachgeschalteten Sedimentationsschritt abgetrennt werden. Lediglich bei dem DVB2-Harz wurden zusätzlich sehr große Partikel festgestellt, die in Abbildung 5-23 hell dargestellt sind. Diese sind zwar zahlenmäßig unterlegen, aber aufgrund ihres um ein vielfaches größeren Durchmesser masse- bzw. volumenbezogen dominant. Abbildung 5-23 zeigt eine entsprechende Übersichtsaufnahme:

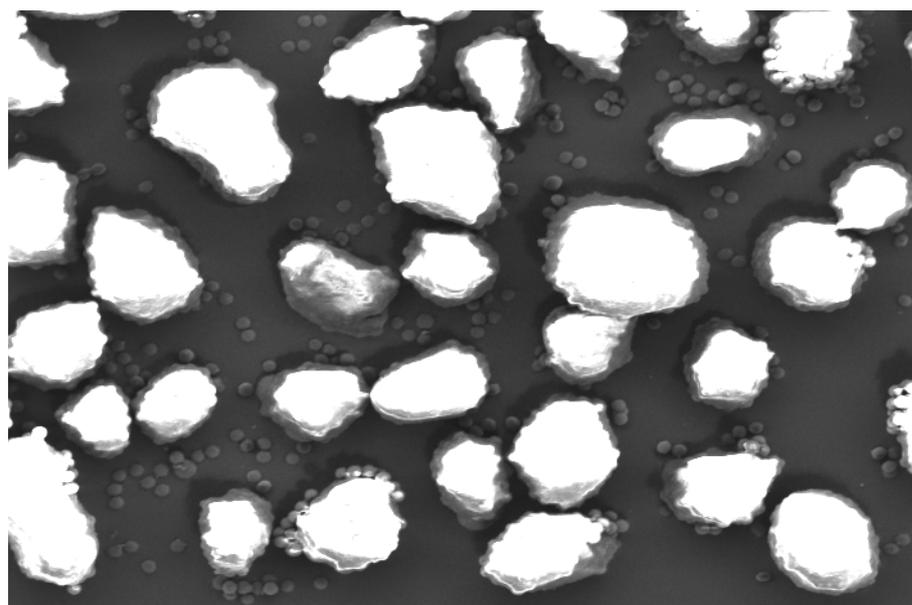


Abbildung 5-23: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des DVB2-Harzes mit geringerer Vergrößerung

5.3 Synthese von Trennsäulen durch polymeranaloge Umsetzungen von Grundgerüsten und deren Charakterisierung

In Kapitel 4.2 wurden bereits die Besonderheiten der polymeranalogen Reaktionen beschrieben. Aus den dort genannten Gründen kommen für Umsetzungen an hochquervernetzten Makromolekülen nur Reaktionen in Frage, die möglichst von keinen Nebenreaktionen begleitet werden und in wenigen Reaktionsschritten zur gewünschten Funktionalität führen. Die in dieser Arbeit verfolgten Synthesestrategien wurden in Abbildung 5-1 gezeigt.

5.3.1 Friedel-Crafts-Acylierung

Da es sich bei den zur Verfügung stehenden Polystyrol-Divinylbenzol-Harzen und Glycidylmethacrylat-Divinylbenzol-Harzen um Systeme mit aromatischen Ringen handelt, bieten sich zur Funktionalisierung elektrophile Substitutionsreaktionen an. Als eine sehr gut geeignete Reaktion wird die Friedel-Crafts-Acylierung beschrieben.

Werden als Reagenzien Derivate von C₄- bzw. C₅-Dicarbonsäuren verwendet, so ist es möglich, in nur ein bzw. zwei Reaktionsstufen aus dem Grundgerüst einen fertigen Kationenaustauscher mit Carboxyl-Gruppen zu generieren. Diese Reaktionsstufen sind:

1. Acylierung des Grundgerüstes
2. Ggf. Hydrolyse des Carbonsäurechlorides bzw. Verseifung des Carbonsäureesters

Standardmäßig wird bei der Friedel-Crafts-Acylierung wasserfreies Aluminiumchlorid als Katalysator eingesetzt. Am Beispiel mit Bernsteinsäureanhydrid als Reagenz verläuft die Reaktion nach folgendem Schema:

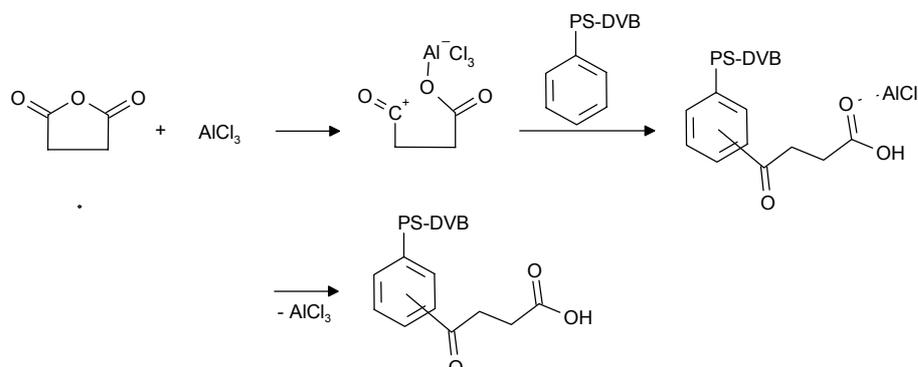


Abbildung 5-24: Friedel-Crafts-Acylierung mit Bernsteinsäureanhydrid, Kat.: AlCl₃ [58]

Bei der Verwendung von Bernsteinsäureanhydrid entfällt die zweite Reaktionsstufe, da bereits jetzt die freie Säure vorliegt. Erforderlich ist die zweite Stufe bei Verwendung von Bernsteinsäurechloriden, -estern oder vergleichbaren Reagenzien.

In der von mir angefertigten Diplomarbeit wurden zahlreiche Versuche mit der Friedel-Crafts-Acylierung durchgeführt. Die besten Syntheseergebnisse wurden mit Bernsteinsäuredichlorid als Reagenz und Trifluormethansulfonsäure als Katalysator erzielt. Als reaktive Spezies werden unter diesen Bedingungen Carbonsäure-Trifluormethansulfonsäure-Anhydride diskutiert [78]:

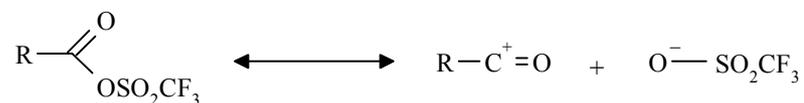


Abbildung 5-25: Dissoziation von Carbonsäure-Trifluormethansulfonsäure-Anhydriden [78]

Diese Anhydride bilden sich in einem der eigentlichen Acylierung vorgelagerten Gleichgewicht aus dem Carbonsäurechlorid und der Trifluormethansulfonsäure unter HCl-Abspaltung. Um dieses Gleichgewicht auf die Seite des Anhydrides zu verschieben, ist es von Vorteil, den entstehenden Chlorwasserstoff durch Arbeiten unter Rückfluß zu entfernen. Die entsprechende Synthesevorschrift findet sich in Kapitel 7.3.1.

Diese entwickelte Synthese wurde nun auf andere Grundgerüste übertragen. Diese Materialien unterscheiden sich in erster Linie in ihrem DVB-Gehalt. Bei dem reinen DVB-Harz wurde bei der Herstellung ausschließlich technisches DVB (mit einem Gehalt von ca. 65% Divinylbenzol und 35% Ethylvinylbenzol) verwendet, bei den GMA-Harzen wurden 25% bzw. 75% des technischen DVB durch GMA ersetzt. Daraus folgen Quervernetzungsgrade von 65%, 48% bzw. 16%. Außer auf den Quervernetzungsgrad hat der GMA-Anteil noch Einfluß auf die Polarität des Grundgerüsts und auf die Anzahl der für die Reaktion zur Verfügung stehenden Benzolringe.

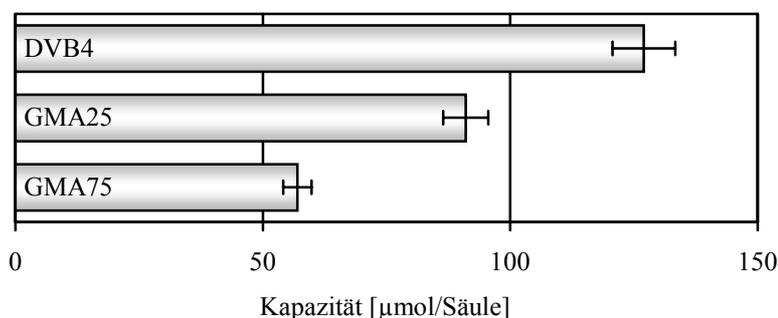


Abbildung 5-26: Friedel-Crafts-Acylierung an verschiedenen Ausgangspolymeren (Säule F1 bis F3, siehe Anhang)

Aus Abbildung 5-26 ist ersichtlich, daß die Kapazität beim Übergang zum GMA25-Harz linear mit der Menge an substituierten DVB abnimmt. Beim weiteren Übergang zum GMA75-Harz fällt diese Abnahme im Verhältnis geringer aus, dies kann mit dem hier deutlich geringeren Quervernetzungsgrad erklärt werden, der dazu führt, daß prozentual weniger Benzolringe sterisch gehindert sind.

Daß die Abnahme der Quervernetzung und die damit verbundene verminderte sterische Hinderung einen so geringen Einfluß auf die Zugänglichkeit der Benzolringe bewirkt, ist nicht erwartet worden. Es wurde vielmehr von einer Überkompensation der Abnahme der absoluten Anzahl der Benzolringe ausgegangen. Vereinzelt wird in der Literatur beschrieben, daß die Friedel-Crafts-Acylierung bei hochquervernetzten Divinylbenzol-Harzen nicht nur an den Benzolringen, sondern bevorzugt an den verbliebenen vinylischen Seitenketten abläuft [79]. Die Anzahl dieser Seitenketten verringert sich erheblich, wenn ein Teil des DVB durch GMA substituiert wird. Dieser Sachverhalt stellt eine plausible Erklärung für den Rückgang der Kapazität dar.

Auf die chromatographische Leistungsfähigkeit dieser Materialien haben die verschiedenen Grundgerüste deutliche Auswirkungen. Die Selektivitäten zwischen den einwertigen Kationen sind beim DVB4- und GMA25-Harz gering ($\alpha \leq 1,2$), beim GMA75-Harz besser ($\alpha \approx 1,5$), sämtliche Werte und je ein Beispielchromatogramm sind in den Datenblättern in Anhang 7.4.1 angeführt. An dieser Stelle sei exemplarisch ein Chromatogramm der Säule F3 gezeigt, in dem die vier einwertigen Analyten Li^+ (5mg/l) und Na^+ , NH_4^+ , K^+ (je 10mg/l) getrennt werden:

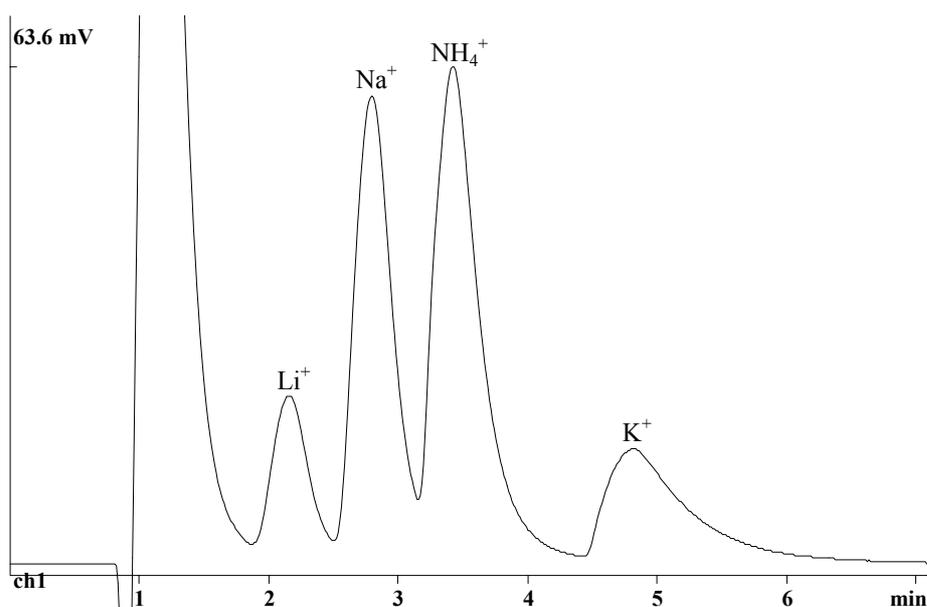


Abbildung 5-27: Trennung der monovalenten Kationen mit der Säule F3 (GMA75)

Eluent: 2,5mmol/l Oxalsäure, Fluß: 1ml/min, Detektion: direkte Leitfähigkeit

Wie aus Abbildung 5-27 ersichtlich ist, sind die Selektivitäten dieser Säule für die monovalenten Kationen bereits ausreichend. Bei verbesserter Effizienz und Peakform wäre auch eine Basislinientrennung von Natrium und Ammonium möglich.

Das Hauptproblem neben den insgesamt geringen Effizienzen und dem ausgeprägten Tailing sind die großen Selektivitätsunterschiede zwischen den mono- und divalenten Kationen. Die Kapazitätsfaktoren der Erdalkalimetalle sind bei allen drei Säulen um ein vielfaches höher (5fach bis 20fach) als die der Alkalimetalle und Ammonium.

Die eben beschriebenen Säulen wurden alle bei einer Reaktionstemperatur von 40°C mit Bernsteinsäuredichlorid als Reagenz und Trifluormethansulfonsäure als Katalysator acyliert. Unter diesen Synthesebedingungen verfärbte sich das Polymer immer sehr dunkel, was auf Zersetzungserscheinungen hindeutet. Auf der in Abbildung 5-28 gezeigten Aufnahme sind zwar einige kantige Partikel zu erkennen, die überwiegende Anzahl der Polymerteilchen ist in Form und Größe gegenüber dem Ausgangsmaterial unverändert (vergl. Abbildung 5-6), so daß zumindest kein nennenswerter Polymerabbau beobachtet werden kann.

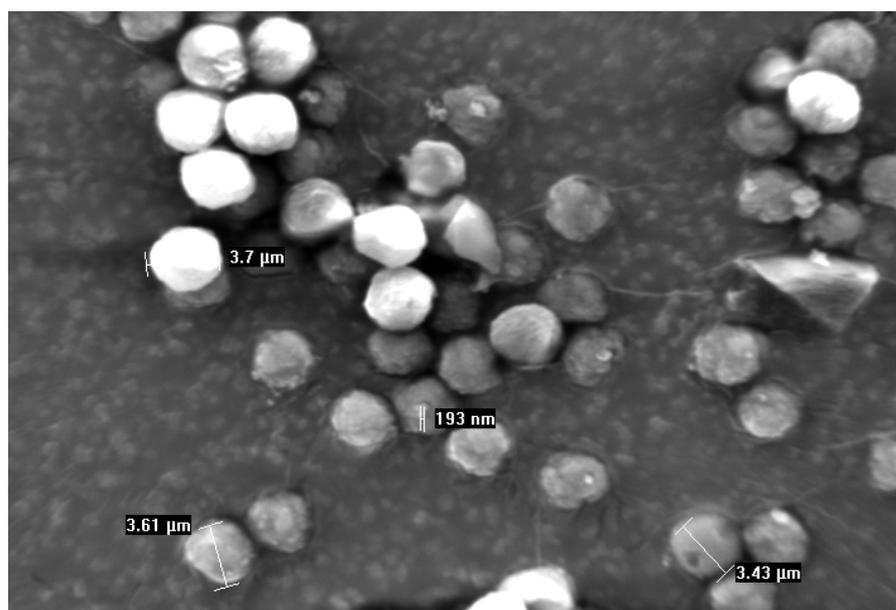


Abbildung 5-28: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Packungsmaterials der Säule F1

Eine Reduzierung der Reaktionstemperatur würde das Ausgangspolymer schonen. Daher wurde überprüft, ob unter den hier verwendeten Synthesebedingungen die Aussage noch zutrifft, daß die erzielte Kapazität nur unbedeutend von der Temperatur abhängt. Diese Aussage wurde mit Bernsteinsäureanhydrid als Reagenz und Aluminiumchlorid als Katalysator im Intervall von 5°C bis 40°C ermittelt.

Wie aus Abbildung 5-29 ersichtlich, mußte festgestellt werden, daß mit Trifluormethansulfonsäure als Katalysator eine deutliche Temperaturabhängigkeit besteht, und mit einer Absenkung der Reaktionstemperatur erhebliche Kapazitätseinbußen verbunden sind:

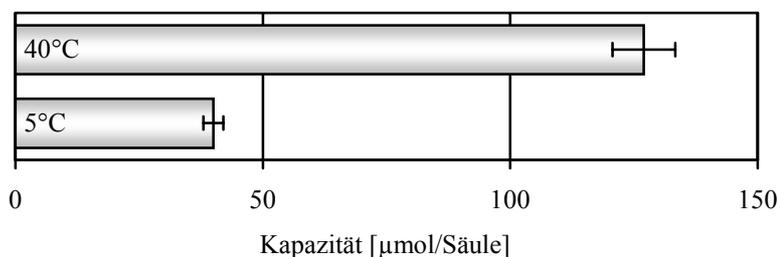


Abbildung 5-29: Temperaturabhängigkeit der Friedel-Crafts-Acylierung mit Bernsteinsäuredichlorid als Reagenz und Trifluormethansulfonsäure als Katalysator (Säule F1 und F4, siehe Anhang)

Diese Abhängigkeit läßt sich damit erklären, daß es vorteilhaft ist, unter Rückfluß zu arbeiten, um den entstehenden Chlorwasserstoff zu entfernen. Um bei niedrigen Temperaturen unter Rückfluß arbeiten zu können, wäre es nötig, den Druck zu vermindern, dies stellt aber erheblich höhere Anforderungen an die Syntheseapparatur (u.a. Vakuumpumpe mit feiner Steuerung, anderes Kühlmedium).

Die Säule F4 zeigt entsprechend ihrer niedrigeren Kapazität eine deutlich geringere Retention. Obwohl für die monovalenten Kationen recht gute Effizienzen gemessen wurden, ist deren Auflösung aufgrund zu geringer Selektivitätsunterschiede ungenügend. Die divalenten Kationen zeigen dagegen sehr schlechte Effizienzen und auch hier zu große Selektivitätsunterschiede zu den monovalenten Kationen.

5.3.2 Oxidation der Seitenketten

Bei Polymeren mit hoher Quervernetzung bleiben während der Herstellung eine große Zahl an vinylischen Seitenketten erhalten, da sie aus statistischen und sterischen Gründen keinen geeigneten Reaktionspartner mehr finden. Darüber hinaus enthält technisches Divinylbenzol einen erheblichen Anteil an Ethylvinylbenzol. Daher kann eine weitere Synthesestrategie für die Herstellung schwach saurer Kationenaustauscher darin bestehen diese bereits vorhandenen Seitenketten direkt zu Carbonsäuregruppen zu oxidieren.

Alkene können bereits unter milden Bedingungen z.B. mit Kaliumpermanganat oxidiert werden, in neutraler Lösung bleibt diese Reaktion auf der Stufe der vicinalen Diole stehen. In Abbildung 5-30 ist diese Reaktion am Beispiel des Cyclohexens gezeigt, um den syn-Charakter der Reaktion zu verdeutlichen. Bei Edukten, die nicht um die entstehende Einfachbindung rotieren können, führt diese Oxidation zu cis-Diolen [80]:

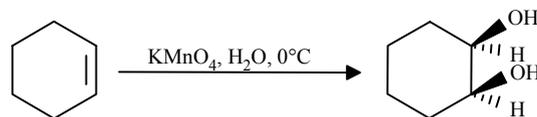


Abbildung 5-30: Oxidation mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung [80]

Es bildet sich unter Erhaltung der σ -Bindung erst ein Mn(V) enthaltender cyclischer Ester, der in Gegenwart von Wasser sofort hydrolysiert und das Diol freisetzt. Die dabei entstehende Mn(V)-Verbindung disproportioniert dann zu MnO_2 und einer Mn(VI)-Verbindung, die weiteres Ausgangsmaterial oxidiert.

Führt man diese Reaktion im basischen Medium durch, so wird die Doppelbindung vollständig gespalten. Am besten verläuft diese Oxidation bei endständigen Alkenen, man erhält dann eine Carbonsäure mit einer um ein Kohlenstoffatom kürzeren Kette:

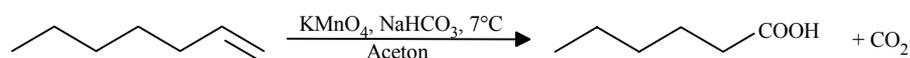


Abbildung 5-31: Oxidation mit Kaliumpermanganat in basischer Lösung [80]

Die für diese Syntheseversuche verwendeten Grundgerüste enthalten nur Divinylbenzol als Quervernetzer, so daß alle im Polymer vorhandenen ungesättigten Seitenketten an Aromaten gebundene Vinylgruppen sind. Oxidationen von am Benzolring gebundenen Substituenten verlaufen nicht analog den oben beschriebenen Reaktionen aliphatischer Verbindungen, vielmehr erfolgt grundsätzlich eine Oxidation zur Benzoesäure. Nicht nur Toluol ergibt dieses Produkt, bei Edukten mit längeren Seitenketten werden diese oxidativ an der Benzylstellung abgespalten. Dies liegt an der besonderen Reaktivität des benzylichen Kohlenstoffatoms, da intermediär entstehende Kationen in der Benzylstellung eine besondere Stabilisierung erfahren. Um diese Tatsache zu verdeutlichen, ist in Abbildung 5-32 die Reaktion an einem Benzolderivat mit zwei unterschiedlichen Alkylsubstituenten dargestellt:

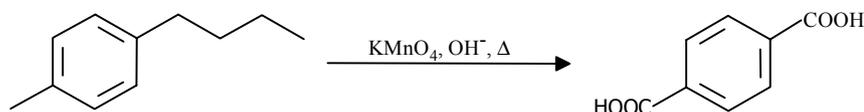


Abbildung 5-32: Oxidation des Benzyl-Kohlenstoffs von Alkylbenzolen [80]

Bei allen drei vorgestellten Reaktionen muß in einem zweiten Reaktionsschritt der entstehende Braunstein mit Säure herausgelöst werden.

Die letztgenannte Reaktion kann auch mit anderen Oxidationsmitteln, wie z.B. $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oder HNO_3 durchgeführt werden. Bei der Anwendung dieser Reaktion auf aromatische Polymere besteht jedoch die Gefahr des Kettenabbaus, da die aliphatischen Abschnitte der Polymerhauptkette ebenfalls angegriffen werden können.

Da die Seitenketten eines Polymers aufgrund der besseren Zugänglichkeit reaktiver sein sollten als die Polymer-Hauptkette wurde die Reaktion mit geringer Dosierung der Oxidationsmittel dennoch durchgeführt. Aus Abbildung 5-33 sind auch keine Hinweise auf erfolgte Abbaureaktionen zu erkennen: Form und Größe der Polymerpartikel sind gegenüber dem Ausgangsmaterial unverändert (vergl. Abbildung 5-6).

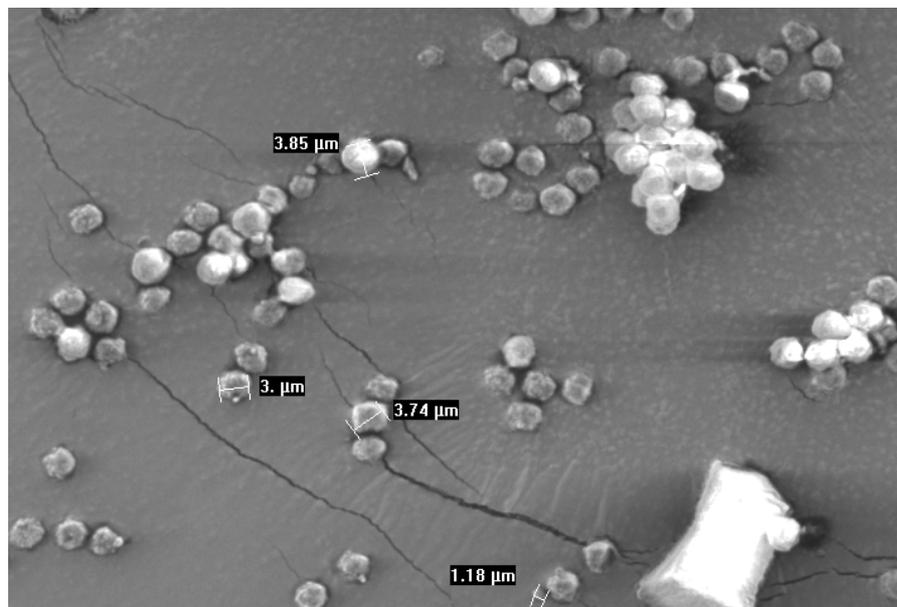


Abbildung 5-33: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Packungsmaterials der Säule O3

Zunächst wurde HNO_3 als Oxidationsmittel eingesetzt, da die hier entstehenden Reaktionsnebenprodukte (NO_x) problemlos aus dem Makromolekül entfernbar sind. Die zur Verfügung stehenden Divinylbenzol-Harze verfügen über einen sehr hohen und die Glycidylmethacrylat-Divinylbenzol-Harze um einen entsprechend des GMA-Anteils geringeren Quervernetzungsanteil. Daher sind in einem reinen DVB-Harz mehr vinylische Seitenketten enthalten als bei GMA-haltigen Polymeren, aufgrund der hier aber geringeren Quervernetzung sollten die vorhandenen vinylischen Seitenketten im Verhältnis besser zugänglich sein.

Dennoch wurde - analog der im vorangegangenen Kapitel besprochenen Säule F3 - auch hier bei dem GMA75-Harz eine deutlich geringere Kapazität erzielt, wie aus Abbildung 5-34 ersichtlich ist:

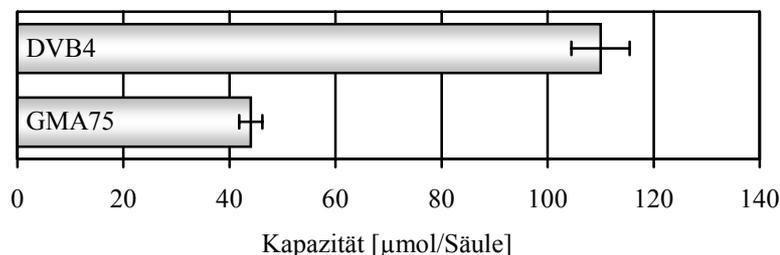


Abbildung 5-34: Oxidation mit HNO_3 von verschiedenen Ausgangspolymeren (Säule O1 und O2, siehe Anhang)

Als Besonderheit der durch Oxidation erhaltenen Materialien muß die umgekehrte Elutionsreihenfolge von Ammonium und Kalium erwähnt werden. Die Carbonsäureaustauscher, die über die anderen Synthesewege erhalten wurden zeigen die übliche Elutionsreihenfolge $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{K}^+$, hier ist sie $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+$. Diese ungewöhnliche Selektivität ist für die Bestimmung von wenig Ammonium neben viel Natrium von Vorteil, was bei der Analyse von Oberflächen- und Trinkwässern von großer Bedeutung ist. Die auf dem GMA75-Harz basierende Säule O2 zeigt auch vergleichsweise geringe Selektivitätsunterschiede zwischen den mono- und divalenten Kationen, das Magnesium eluiert relativ dicht hinter dem Ammonium, was zu gleichmäßigeren Selektivitätsunterschieden zwischen Ammonium / Magnesium und Magnesium / Calcium führt.

Die chromatographische Effizienz der Säule O2 ist hinsichtlich der monovalenten Kationen und vor allem hinsichtlich der divalenten Kationen sehr unbefriedigend, was die genannten Vorzüge wieder zunichte macht. Diese schlechte Effizienz kann zum einen auf die vergleichsweise niedrige Kapazität und zum anderen auf die direkte Bindung der Austauschfunktion an das aromatische System zurückgeführt werden.

Um den Einfluß des Oxidationsmittels auf die Synthese abzuschätzen wurde zum Vergleich die Reaktion mit KMnO_4 durchgeführt. Hier mußte zwar der entstehende Braunstein in einem zweiten Reaktionsschritt aus dem Polymer herausgelöst werden, dies bereitete jedoch keine Probleme. Aufgrund der Eigenfärbung des Oxidationsmittels konnte der Reaktionsfortschritt direkt verfolgt und die Reaktion bereits nach $1\frac{1}{2}$ Stunden beendet werden. Trotz der kurzen

Reaktionszeit wurde gegenüber Salpetersäure als Oxidationsmittel eine Steigerung der Kapazität erreicht, wie aus Abbildung 5-35 ersichtlich ist.

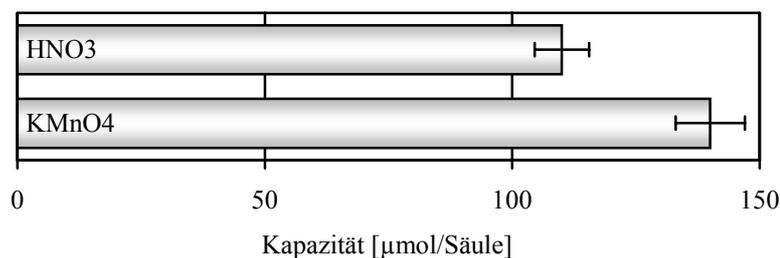


Abbildung 5-35: Einfluß des verwendeten Oxidationsmittels auf die Kapazität (Säule O1 und O3, siehe Anhang)

Die chromatographische Leistungsfähigkeit der Säule O3 ist im wesentlichen identisch mit jener der Säule O1. Die Art des Oxidationsmittels bzw. die höhere Kapazität beim Kaliumpermanganat haben keinen Einfluß auf die Verwendbarkeit der erhaltenen Trennsäule.

5.3.3 Umsetzung mit Phosphorsäure

Kationenaustauscher können als Austauschfunktion auch Phosphorsäure-Gruppen enthalten. Diese nehmen von der Säurestärke her eine Mittelstellung zwischen den Sulfonsäure- und Carbonsäureaustauschern ein. Die Phosphorsäureverbindungen gehören nicht zu den Phosphororganischen Verbindungen, da die Kohlenwasserstoffreste nicht direkt an das Phosphoratom, sondern über Sauerstoffatome gebunden sind. Phosphororganische Säuren sind die Phosphonsäure und die Phosphonige Säure [81]:

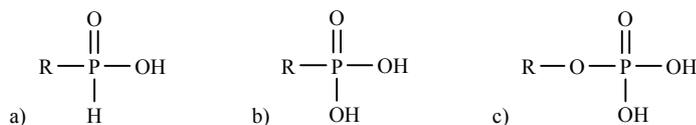


Abbildung 5-36: a) Phosphonige Säure, b) Phosphonsäure, c) Phosphorsäure, jeweils gebunden an einen Kohlenwasserstoffrest R [81]

Die Bindung der Phosphorsäure-Gruppe an den organischen Rest ist eine Esterbindung und kann daher wieder vergleichsweise leicht gespalten werden.

Mögliche Synthesewege für die Einführung der Phosphorsäure-Gruppe in ein Makromolekül können sowohl von einem PS-DVB- als auch von einem Glycidylmethacrylats (GMA)-DVB-Copolymerisat ausgehen. Der Syntheseweg vom PS-DVB-Harz aus, wie er in Abbildung 5-37 gezeigt wird, ist vergleichsweise umständlich [82]:

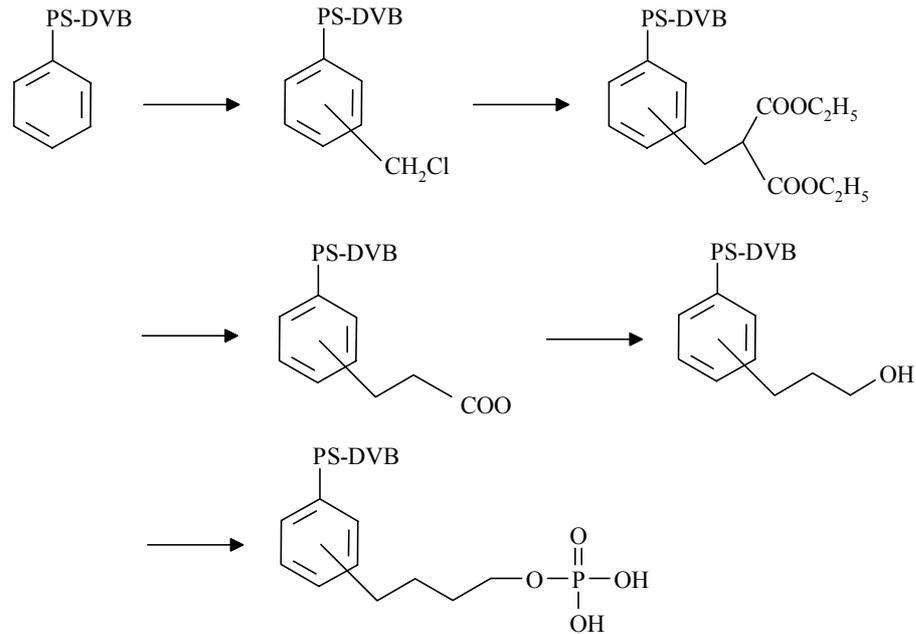


Abbildung 5-37: Darstellung eines Phosphorsäureaustauschers, ausgehend von einem PS-DVB-Harz [82]

Das PS-DVB-Harz wird erst chloromethyliert, dann mit Malonsäurediethylester umgesetzt. Das Diethylmalonat wird alkalisch verseift, anschließend durch Erhitzen in Salzsäure decarboxiliert und die erhaltene Carbonsäure wird mit Natriumborhydrid zum Alkohol reduziert. Dieser Alkohol wird dann schließlich mit Phosphoroxchlorid zum Phosphorsäureaustauscher umgesetzt.

Wesentlich direkter dagegen ist der Syntheseweg vom GMA-DVB-Harz aus, wie er in Abbildung 5-38 gezeigt wird. Hier wird die Epoxy-Gruppe des Glycidylrestes direkt mit konzentrierter Phosphorsäure in der Hitze zur Phosphorsäure-Gruppe umgesetzt [83]:

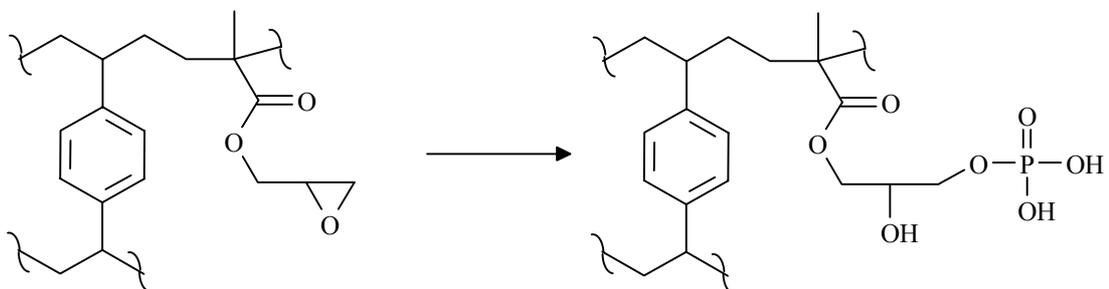


Abbildung 5-38: Darstellung eines Phosphorsäureaustauschers, ausgehend von einem GMA-DVB-Harz [83]

Trotz der zu erwartenden geringen Langzeitstabilität der Phosphorsäuregruppe wurden solche Austauscher hergestellt, da bisher in der Literatur keine Angaben über ihre Einsetzbarkeit für chromatographische Zwecke zu finden sind.

Insbesondere die Selektivitäten bezüglich Ammonium sowie der Alkali- und Erdalkalimetalle waren von Interesse - bei allen hergestellten Säulen mit Phosphorsäuregruppen wurden sehr interessante Selektivitäten bezüglich der monovalenten Kationen beobachtet:

Die Elutionsreihenfolge dieser Ionen ist eine völlig andere als bei den üblicherweise verwendeten Carbonsäure- und Sulfonsäureaustauschern. Bei diesen eluieren die Alkalimetalle entsprechend der Abnahme des hydratisierten Radius in der Reihenfolge Li^+ , Na^+ und K^+ , NH_4^+ eluiert zwischen Na^+ und K^+ . Bei den Phosphorsäureaustauschern sind jeweils Li^+/Na^+ und NH_4^+/K^+ vertauscht, daraus resultiert die Elutionsreihenfolge Na^+ , Li^+ , K^+ und NH_4^+ . Diese Reihenfolge ist sehr günstig für die in der Praxis relevante Spurenbestimmung von Ammonium neben einem großen Überschuß von Natrium. Um diesen Säulentyp für analytische Fragestellungen einsetzen zu können muß seine Leistungsfähigkeit noch deutlich gesteigert werden, ein Beispielchromatogramm ist in Abbildung 5-39 dargestellt:

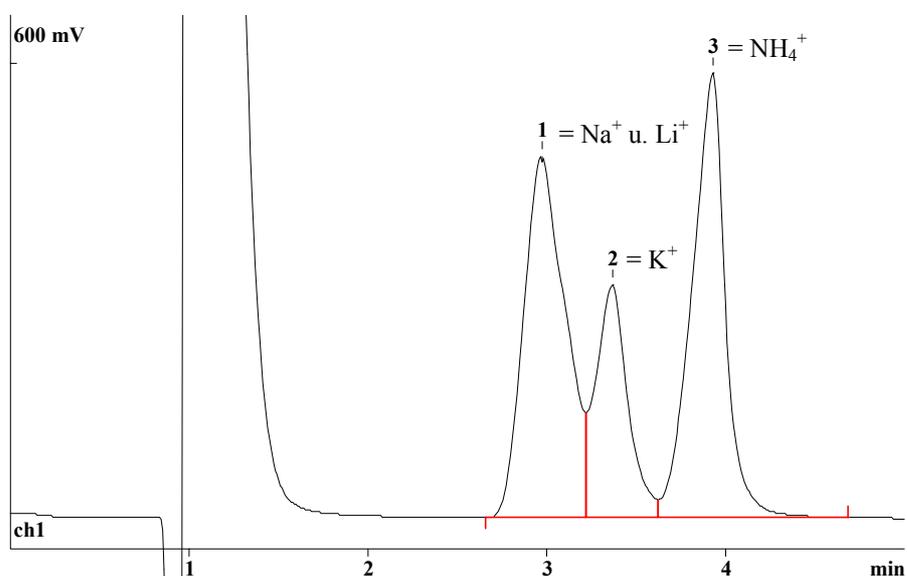


Abbildung 5-39: Trennung der monovalenten Kationen mit der Säule P2

Eluent: 5mmol/l Oxalsäure, Fluß: 1ml/min, Detektion: direkte Leitfähigkeit

Im Peak 1 koeluieren die Ionen Na^+ und Li^+ , das Li^+ ist an der etwas breiteren rechten Schulter dieses Signals erkennbar. Dann folgt mit mäßiger Abtrennung das K^+ und schließlich fast basisliniengetreunt das NH_4^+ .

Die Kapazitätsfaktoren der divalenten Kationen betragen bei dieser Säule etwa das 15fache als die der monovalenten Kationen.

In der Literatur wurde eine starke Temperaturabhängigkeit der Reaktion beschrieben, im dort betrachteten Temperaturintervall von 80°C bis 160°C wurde ein maximaler Phosphorsäuregehalt der hergestellten Austauschere bei T=140°C festgestellt. Mit steigender Temperatur mußte die Reaktionszeit erheblich verkürzt werden, da bei längeren Zeiten dann ein Kapazitätsrückgang beobachtet wurde. Der Grund wurde in der Hydrolyse der Esterbindungen gesehen, über die die Phosphorsäuregruppen gebunden sind [83].

Dennoch wurde der Versuch unternommen, die Kapazität durch Verlängerung der Reaktionszeit bei der Temperatur von 130°C zu erhöhen, da das in dieser Arbeit verwendete GMA25-Harz einen wesentlich höheren Quervernetzungsgrad als das in der Literatur angegebene aufweist (48% vs. 10%) und daher aus den in Kapitel 4.2 genannten Gründen reaktionsträger sein kann. Es konnte keine Steigerung erreicht werden, entgegen der Aussagen der Literatur wurde aber auch kein starker Rückgang festgestellt. Wie aus Abbildung 5-40 ersichtlich ist, konnte lediglich die Tendenz, daß die Kapazität bei längerer Reaktionszeit abnimmt, bestätigt werden:

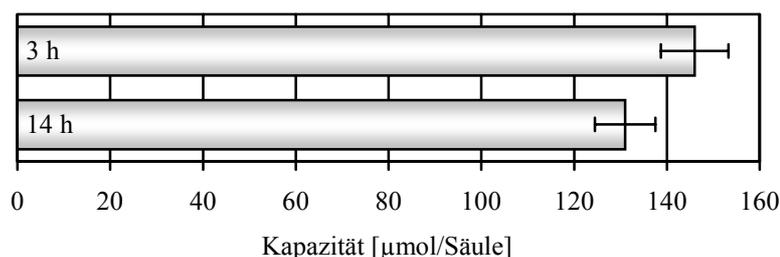


Abbildung 5-40: Abhängigkeit der Kapazität von der Reaktionszeit
(Säule P1 und P2, siehe Anhang)

Auf die chromatographische Leistungsfähigkeit hat die Veränderung der Reaktionszeit kaum Auswirkungen. Die Säule P2 zeigt insgesamt etwas bessere Effizienzen als die Säule P1 und erzielt damit bei praktisch identischen Selektivitäten entsprechend bessere Auflösungen. Ob dies auf eine Veränderung der Polymeroberfläche durch die längere Behandlung mit der Phosphorsäure bei 130°C zurückzuführen ist, kann nur spekuliert werden.

Da während der gesamten Reaktionszeit eine nur mäßige Benetzung des Polymers zu beobachten war, wurde als oberflächenaktives Reagenz Tetrabutylammoniumhydroxid zugesetzt. Die Benetzung wurde dadurch zwar besser, war aber immer noch nicht als optimal zu bezeichnen - der Effekt auf die erzielte Kapazität war dem entsprechend gering. Wie aus Abbildung 5-41 ersichtlich ist, nahm sie nicht signifikant zu:

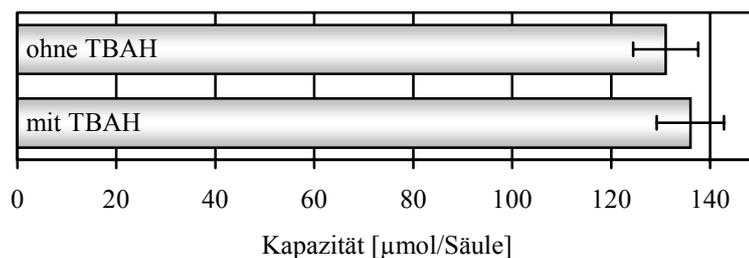


Abbildung 5-41: Einfluß eines oberflächenaktiven Reagenzes
(Tetrabutylammoniumhydroxid) (Säule P2 und P3, siehe Anhang)

Auch auf die chromatographische Leistungsfähigkeit hatte der Zusatz des oberflächenaktiven Reagenzes keinen nennenswerten Einfluß.

Die in den bisherigen Versuchen erreichte Kapazität lag weit unter den Angaben in der Literatur, daher wurde analog der Literaturangaben ein GMA-DVB-Copolymer mit geringerer Quervernetzung verwendet (GMA75, 16% Quervernetzung). Dies hatte einen außerordentlich großen Effekt auf die erzielte Kapazität, es wurde mit diesem Grundgerüst erstmals eine Trennsäule hergestellt, die zumindest annähernd den angestrebten Bereich von Immol/Säule erreicht:

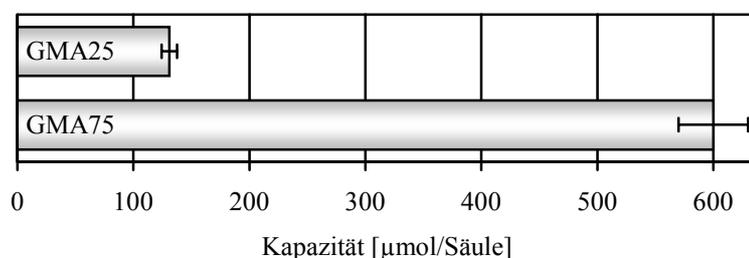


Abbildung 5-42: Erzielte Kapazität bei verschiedenen GMA-Anteilen im Ausgangspolymer
(Säule P2 und P4, siehe Anhang)

Die Annahme einer linearen Abhängigkeit zum GMA-Anteil hätte eine Kapazität von ca. 400 µmol/Säule erwarten lassen, die überproportionale Steigerung der Kapazität kann mit der besseren Zugänglichkeit der GMA-Gruppen aufgrund der geringeren Quervernetzung des Copolymers erklärt werden.

Aufgrund der großen Kapazität kann bei dieser Säule die Eluentkonzentration hoch gewählt werden, ohne daß die monovalenten Kationen im Totvolumen eluieren.

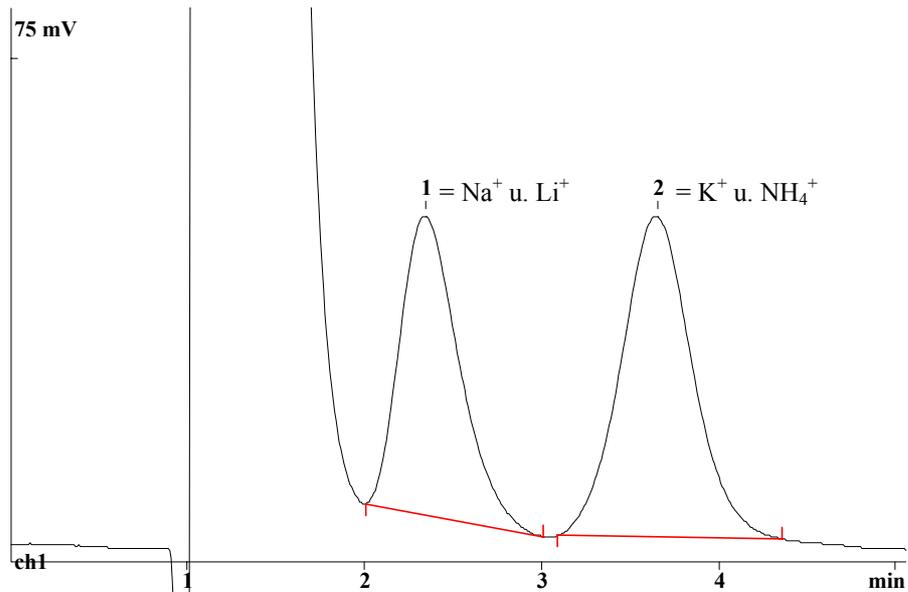


Abbildung 5-43: Trennung der monovalenten Kationen mit der Säule P4

Eluent: 40mmol/l Oxalsäure, Fluß: 1ml/min, Detektion: direkte Leitfähigkeit

Auffällig hierbei ist, daß sich die Selektivitäten zwischen den einzelnen monovalenten Ionen ändern. Wie aus Abbildung 5-43 ersichtlich ist, vergrößert sich zwar die Selektivität zwischen Li^+/K^+ , die Selektivitäten zwischen Na^+/Li^+ und K^+/NH_4^+ werden aber kleiner, so daß es paarweise zu einer Koelution kommt.

Da die Retention höher geladener Ionen gemäß Gleichung 2-31, bzw. gemäß der in Kapitel 2.4.1 beschriebenen Elektroselectivität stärker von der Eluentenkonzentration beeinflusst wird, sollte der Selektivitätsunterschied zwischen den mono- und divalenten Kationen deutlich geringer werden.

Dies funktioniert gut mit dem Magnesium-Ion - die Selektivität zwischen NH_4^+ und Mg^{2+} verringert sich von rund 12 bei der Säule P2 auf unter 4 bei der Säule P4. Das Calcium hingegen zeigt eine starke Retention und gibt ein sehr breites Signal, welches kaum noch von der Basislinie zu unterscheiden ist (siehe Abbildung 7-10, Anhang) .

Der Grund für dieses Verhalten wird in der starken Affinität von Calcium zu Phosphat liegen - in der wäßrigen Chemie ist CaHPO_4 praktisch unlöslich in Wasser, während MgHPO_4 eine zumindest geringe Löslichkeit aufweist [67]. Bei den hier vorliegenden, geringen Konzentrationen kann dieser Unterschied entscheidend sein.

Für alle betrachteten Kationen gilt, daß die Säule P4 insgesamt schlechte Effizienzen aufweist. Auf die physikalischen Eigenschaften des Packungsmaterials kann dies nicht zurückgeführt werden, wie aus Abbildung 5-44 ersichtlich ist. Oberflächenmorphologie und Partikeldurchmesser haben sich im Vergleich zum Ausgangspolymer (vergl. Abbildung 5-12) nicht verändert.

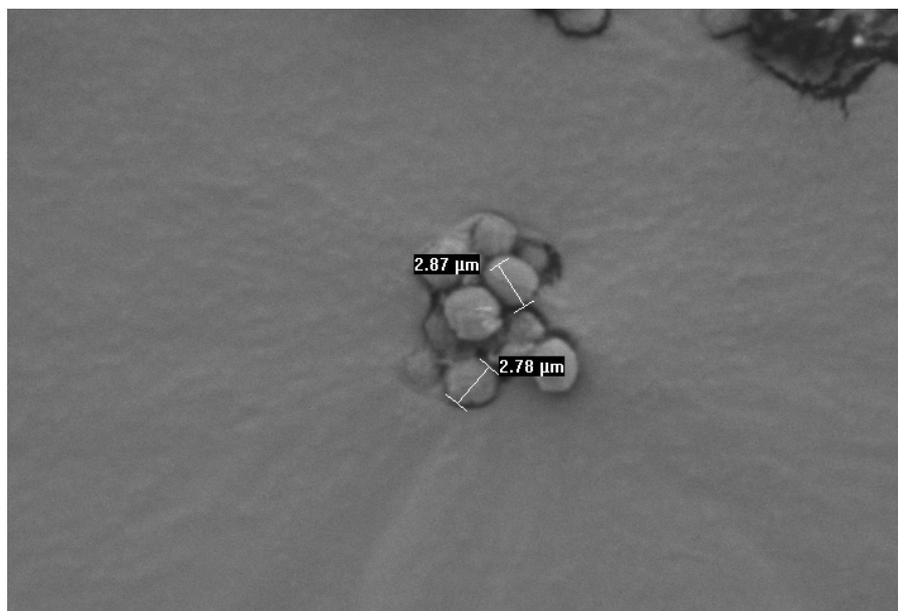


Abbildung 5-44: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Packungsmaterials der Säule P4

Ob dies auf die stärkere Polarität des Grundgerüsts zurückzuführen ist, an der Phosphorsäureaustauschfunktion liegt, oder die Ester- und Alkoholgruppen der Spacer eine Rolle spielen, kann nicht unterschieden werden.

5.4 Synthese von Trennsäulen durch Graften von Grundgerüsten

Der Schwerpunkt der präparativen Arbeiten wurde auf das Graften gelegt, da sich hier das größte Entwicklungspotential zeigte. Bei diesem Syntheseweg gibt es sehr viele Reaktionsparameter, die nicht unabhängig voneinander variiert werden können. Beispielsweise muß teilweise das Reaktionsmedium angepaßt werden, wenn die Monomerzusammensetzung verändert wird, so daß die beobachteten Effekte dann nicht eindeutig einzelnen Parametern zugeordnet werden können.

5.4.1 Eingrenzung der Synthesebedingungen

Der mögliche Temperaturbereich ist innerhalb enger Grenzen festgelegt, da unter 60°C keine ausreichende Radikalerzeugung stattfindet und ab 100°C der Siedepunkt der meisten Reaktionsmedien erreicht wird. Daher wurde standardmäßig bei T=80°C gearbeitet.

Als Radikalstarter wurde im wässrigen Medium Ammoniumperoxodisulfat und im organischen Medium α,α' -Azo-isobutyronitril (AIBN) verwendet.

Da diese Radikalstarter bei der Reaktionstemperatur von 80°C eine Halbwertszeit von unter 10 Stunden besitzen, wurde eine Reaktionszeit von ca. 20 Stunden als ausreichend betrachtet.

Bei mehrfachem Graften betrug die Reaktionszeit entsprechend ein vielfaches.

Ein Vergleich der Wirksamkeit der Radikalstarter ist aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsmedien und Monomere nicht ohne weiteres möglich. Die jeweils erzielten Kapazitäten der Trennsäulen lagen aber in der gleichen Größenordnung, so daß der Einfluß des verwendeten Radikalstarters auf die Kapazität von untergeordneter Bedeutung sein sollte. Diese Einschätzung wird gestützt durch den Vergleich zweier organischer Reaktionsmedien unter sonst identischen Bedingungen:

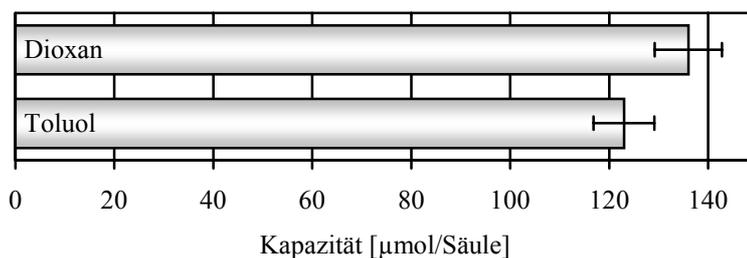


Abbildung 5-45: Abhängigkeit der erzielten Kapazität vom Reaktionsmedium (Säule G1 und G2, siehe Anhang)

Aus Abbildung 5-45 ist ersichtlich, daß bereits ein Wechsel von Dioxan zu Toluol eine - wenn auch geringe - Abnahme der Kapazität der so hergestellten Trennsäule bewirkt. Der o.g. Wechsel von organischem Medium zu Wasser kann also ebenso große Effekte hervorrufen wie der gleichzeitige Wechsel des Radikalstarters.

Im Zusammenhang mit dem Wechsel des organischen Lösemittels ist die Tatsache erwähnenswert, daß sich die Oberflächeneigenschaften der Polymere während der Reaktion in Toluol stark verändert haben. Dies äußert sich in schlechterer Handhabbarkeit bei den Waschschrinen der Synthese und in hohen Staudrucken, bzw. geringen Flußraten beim Packen und Charakterisieren der Trennsäulen.

Zusätzlich zu der im Kapitel 5.4.2 beschriebenen Variation der Monomierzusammensetzung kann auch die Monomerkonzentration verändert werden. Dies wurde unter Verwendung des Monomeren-Paares Maleinsäureanhydrid / Methacrylsäure durchgeführt.

Da eine deutliche Erhöhung der Monomerkonzentration ohne weitere Maßnahmen während der Polymerisation zu einem „Verkleben“ der Ausgangspolymer-Kügelchen führt, mußte die Reaktionsführung modifiziert werden. Diese Modifizierung wurde auf zwei unterschiedliche Weisen realisiert:

1. Bei der in Abbildung 5-46 angeführten Synthese mit 55/25 Gew.-% Monomeranteil bezogen auf die organische Phase (Monomere, Radikalstarter und Lösemittel, hier Dioxan) wurde während der Quellphase mit einer nahezu gesättigten Lösung gearbeitet (55%ig), direkt vor dem Hochheizen auf 80°C wurde weiteres Lösungsmittel zugegeben (Verdünnung auf 25%). Damit sollte erreicht werden, daß die Monomer- und Radikalstarter-Konzentration innerhalb der Poren des Rohpolymers möglichst hoch bleibt während die Umgebungslösung verdünnt genug ist, um ein „Verkleben“ zu verhindern.

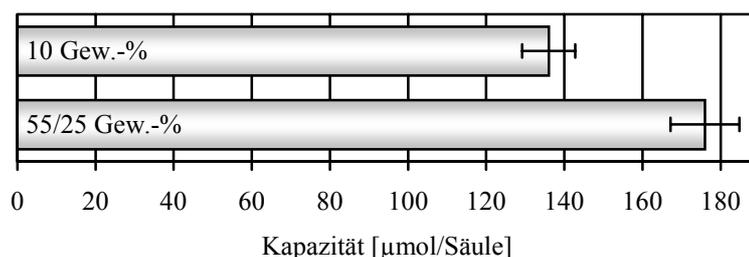


Abbildung 5-46: Beeinflussung der erzielten Kapazität durch die Monomerkonzentration (Säule G1 und G3, siehe Anhang)

Der Vergleichswert mit 10 Gew.-% Monomeranteil wurde unter Standardbedingungen entsprechend der in Kapitel 7.3.2 angeführten Arbeitsvorschrift hergestellt.

2. Bei der in Abbildung 5-47 angeführten Synthese mit 40 Gew.-% Monomeranteil bezogen auf die organische Phase (Monomere, Radikalstarter und Lösemittel, hier Toluol) wurde während der Quellphase ebenfalls mit einer nahezu gesättigten Lösung gearbeitet, die absolute Konzentration ist aufgrund der geringeren Löslichkeit der Monomere in Toluol hier niedriger. Direkt vor dem Hochheizen auf 80°C wurde aber nicht weiteres organisches Lösemittel zugegeben, sondern zum Vermeiden des „Verklebens“ wurde hier eine Toluol-Wasser-Emulsion - stabilisiert mit Natriumdodecylsulfat - hergestellt. Damit sollte erreicht werden, daß die Konzentration in der organischen Phase auch während der Polymerisationsphase unverändert hoch bleiben kann.

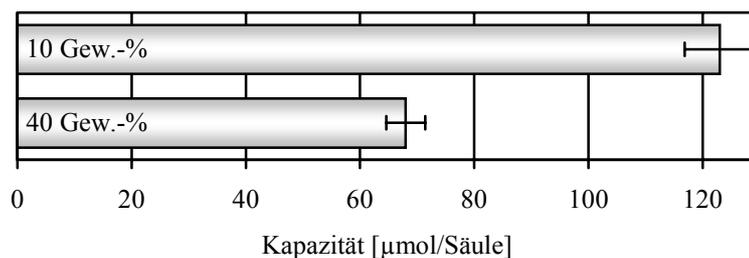


Abbildung 5-47: Beeinflussung der erzielten Kapazität durch die Monomerkonzentration in der organischen Phase (Säule G2 und G4, siehe Anhang)

Der Vergleichswert mit 10 Gew.-% Monomeranteil wurde ebenfalls unter Standardbedingungen entsprechend der in Kapitel 7.3.2 angeführten Arbeitsvorschrift hergestellt.

Aus Abbildung 5-46 ist ersichtlich, daß die Erhöhung der Monomerkonzentration bei der unter 1. beschriebenen Reaktionsführung eine deutliche Kapazitätssteigerung bewirkt hat, bei der unter 2. beschriebenen Reaktionsführung hingegen hat sich, wie aus Abbildung 5-47 hervorgeht, trotz Erhöhung der Monomerkonzentration die erzielte Kapazität praktisch halbiert.

In Kapitel 4.2 wurden die Besonderheiten der polymeranalogen Reaktionen erläutert, die in der Regel Nachteile mit sich bringen. Bei der unter 1. beschriebenen Reaktionsführung wurde die polymeranaloge Besonderheit der geschwindigkeitsbestimmenden Diffusion ausgenutzt, um die Reaktionsführung positiv zu beeinflussen. Aufgrund der geringen Diffusionskonstanten und des verzweigten Porensystems innerhalb der Polymerpartikel konnte der direkt vor dem Polymerisationsschritt durch die Verdünnung erzeugte Konzentrationsgradient nicht schnell ausgeglichen werden - eine deutliche Kapazitätssteigerung war die Folge.

Das unter 2. angewendete Verfahren der Emulsionspolymerisation wurde ursprünglich für die Polymerisation von Grundgerüsten mit unpolaren Monomeren entwickelt. Angewendet auf das hier vorliegende System mit bereits vorhandenen Grundgerüsten, schafft diese Reaktionsführung eine zweite Phasengrenze: Zu der bereits vorhandenen Phasengrenze organisches Lösungsmittel / Polymerpartikel kommt die Phasengrenze Wasser / organisches Lösungsmittel hinzu. Da diese neue Grenze mit einem Tensid stabilisiert wird, bilden sich viele kleine Tröpfchen mit einer entsprechend großen Oberfläche. Da die hier für das Graften eingesetzten Monomere eine deutlich höhere Wasserlöslichkeit aufweisen, sind sie

offensichtlich in beträchtlichen Maße in die wäßrige Phase der Emulsion übergewechselt, dieser Anteil stand somit nicht mehr für den Graftprozeß zur Verfügung. Der während der Quellphase in das Porensystem hinein diffundierte Monomeranteil hatte zudem mehr Zeit zum wieder heraus diffundieren, da vor dem Hochheizen erst abgewartet werden mußte, bis sich die Emulsion stabilisiert hatte. Diese Effekte haben in Summe also sogar eine Abnahme der erzielten Kapazität gegenüber der Standarddurchführung ergeben.

Eine weitere Möglichkeit, die Anzahl der durch Graften aufgebrauchten Monomereinheiten zu steigern, ohne die Konzentration im Reaktionsgemisch zu erhöhen - mit den beschriebenen Konsequenzen auf die Reaktionsführung -, besteht darin, mehrere Graftschritte nacheinander durchzuführen. Die Anzahl der Graftschritte kann aber nicht beliebig erhöht werden, da die Menge der zugänglichen ungesättigten Seitenketten des Ausgangspolymeres mit jedem Graftschritt deutlich abnimmt. Dann ist keine Verknüpfung der neuen Monomere mit dem Grundgerüst mittels kovalenter Bindung mehr möglich. Es wurden daher drei Graftschritte als guter Kompromiß zwischen Synthesaufwand und zu erwartender Kapazitätssteigerung angesehen.

Die Variation der Anzahl der Graftschritte wurde mit den in Abbildung 5-48 genannten Monomer-Paaren durchgeführt:

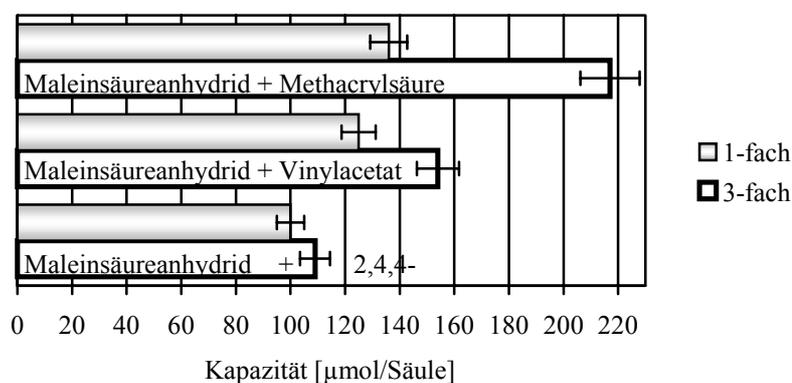


Abbildung 5-48: Einfluß der Anzahl der Graftschritte bei verschiedenen Monomerpaaren (Säule G1 und G5 bis G9, siehe Anhang)

Bei allen Paaren konnte eine Zunahme der Kapazität mit der Anzahl der Graftschritte beobachtet werden. Auffällig ist die vergleichsweise geringe Zunahme bei der Kombination von Maleinsäureanhydrid mit Vinylacetat (+23%) und vor allem bei der Kombination von Maleinsäureanhydrid mit 2,4,4-Trimethylpenten (+9%).

Bei dem Monomeren-Paar Maleinsäureanhydrid / Methacrylsäure, welches auch bei den oben beschriebenen Reaktionsführungen verwendet wurde, konnte dagegen eine Steigerung von 60% verzeichnet werden. Das ist sehr erstaunlich, da nur bei diesem Monomeren-Paar von vornherein ionische Gruppen eingeführt werden - die Hydrolyse des Maleinsäureanhydrides zur freien Säure wurde bei allen Paaren erst nach dem dritten Graftschritt durchgeführt. Diese ionischen Gruppen gehen gemäß den Ausführungen in Kapitel 4.2 elektrostatische Wechselwirkungen zueinander aber auch gegenüber weiteren ionischen Monomeren ein. Diese Abstoßung gleichnamiger Ladungen sollte zum einen eine Weitung der Porenstruktur bewirken und damit das für die Monomere erreichbare Porenvolumen vergrößern und zum anderen den Eintritt weiterer ionischer Monomere behindern. Erstaunlicherweise scheint der erstgenannte Effekt zu überwiegen, obwohl die verwendeten Ausgangspolymere über eine hohe Quervernetzung verfügen, die Quellungseffekte minimieren soll.

5.4.2 Variation der Monomere

Bei Copolymerisationen haben die physikalisch-chemischen Eigenschaften der eingesetzten Monomere auf den Reaktionsfortschritt und die Zusammensetzung der Copolymere außerordentlich großen Einfluß. Bei der hier angewendeten Graft-Reaktion auf ungesättigten Ausgangspolymeren handelt es bei Verwendung nur eines Monomers bereits um eine Copolymerisation, bei Verwendung zweier Monomere entsprechend um eine Terpolymerisation. Daher muß bei der Diskussion der Syntheseergebnisse das Ausgangspolymer nicht nur als Trägermaterial mit seinen physikalischen Rahmenbedingungen (Porenvolumen, etc.) gesehen, sondern auch in seiner Eigenschaft als Monomer betrachtet werden.

In Abbildung 5-49 sind die Strukturformeln der eingesetzten Monomere zu sehen, die Strukturen der Monomereinheiten der verwendeten Ausgangspolymere wurden bereits in Abbildung 5-2 dargestellt.

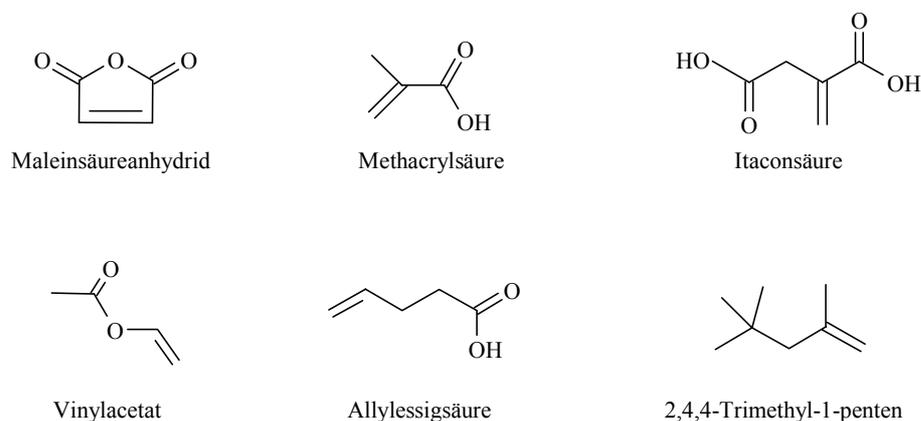


Abbildung 5-49: Für die Graft-Copolymerisation verwendete Monomere

In Kapitel 4.3.2 wurde das halbempirische Q-e-Schema nach Alfrey und Price dargestellt und der Zusammenhang zwischen den Zahlenwerten für Q und e und der molekularen Struktur veranschaulicht. In Tabelle 5-13 sind die verfügbaren Q- und e-Werte der verwendeten Monomere angeführt. Für Monomere, deren Werte in den einschlägigen Tabellenwerken nicht aufgeführt sind, wurden Angaben von strukturverwandten Monomeren herausgesucht. Für die Allylessigsäure wurde das um die Carbonsäuregruppe verkürzte 1-Buten und für das 2,4,4-Trimethyl-1-penten das um die tert.-Butyl-Gruppe verkürzte iso-Buten verwendet. Weiterhin wurde als Prepolymer Polybutadienmaleinsäureanhydrid eingesetzt, als repräsentatives Monomer wurde 2-Buten ausgewählt. Die entsprechenden Strukturen sind in Abbildung 5-50 einander gegenübergestellt:

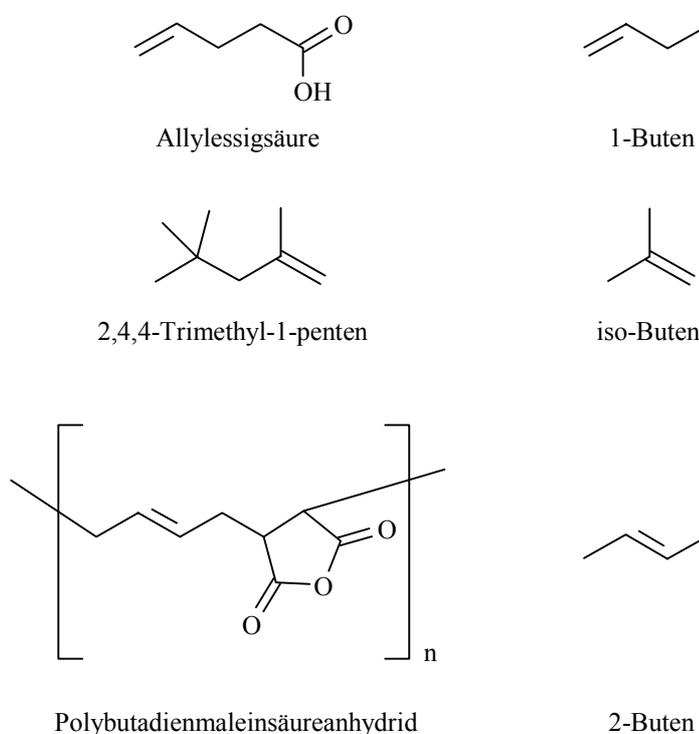


Abbildung 5-50: Strukturverwandte Monomere

Weiterhin sind in Tabelle 5-13 noch die Q- und e-Werte für die Monomere Styrol, Butylacrylat und Ethylmethacrylat aufgeführt, die mit ihren Strukturen die Grundbausteine der Divinylbenzol- und 1,4-Butandioldiacrylat/1,2-Ethandioldimethacrylat-Harze verkörpern sollen.

Tabelle 5-13: Q- und e-Werte ausgewählter Monomere nach Alfrey und Price [84]

Monomer	Q	e
Acrylsäure	0,83	0,88
Buthylacrylat	0,38	0,85
1-Buten	0,007	-0,06
2-Buten	0,002	-0,29
iso-Buten	0,023	-1,20
Maleinsäureanhydrid	0,86	3,69
Methacrylsäure	0,98	0,62
Ethylmethacrylat	0,76	0,17
Itaconsäure	0,78	1,07
Styrol	1,00	-0,80
Vinylacetat	0,026	-0,88

Die Zahlenwerte für Q bewegen sich üblicherweise zwischen 0 und 3, bei besonders ausgeprägter Delokalisierung kann Q auch Werte bis 15 und darüber annehmen. Für e bewegen sich die Werte meist zwischen -2 und +2, bei Monomeren mit besonders vielen elektronenliefernden Substituenten kann e auch auf Werte bis -8 absinken [84].

Damit bei der Polymerisation eines Monomergemisches die Copolymerisation gegenüber der Homopolymerisation überwiegt, dürfen sich die Q-Werte der einzelnen Monomere nicht zu stark voneinander unterscheiden, da sonst ein gut stabilisiertes Radikal (Q groß) ein reaktionsträges Monomer (Q klein) angreifen müßte. Die Geschwindigkeitskonstante dieses Reaktionsschrittes wäre klein gegenüber dem der Reaktion mit dem gleichen Monomer. Eine Copolymerisation wird weiterhin begünstigt von einer großen Differenz der e-Werte (Ausbildung von Charge-Transfer-Komplexen) und sterischer Hinderung der Homopolymerisation.

Da bei den hier durchgeführten Graft-Reaktionen die entstehenden Polymere mit dem Ausgangspolymer über kovalente Bindungen verknüpft werden sollen, müssen die ungesättigten Seitenketten des hier verwendeten Divinylbenzol-Harzes an der Copolymerisation teilnehmen, so daß die Q- und e-Werte des Styrols ebenfalls von Bedeutung sind.

In Abbildung 5-51 sind die erzielten Kapazitäten der durch Graften mit Itaconsäure hergestellten Trennsäulen dargestellt. Das Reaktionsmedium war hier Wasser, als Radikalstarter kam Ammoniumperoxodisulfat zum Einsatz. Besonders augenfällig ist die vergleichsweise geringe Kapazität bei Verwendung des Monomerenpaares Itaconsäure und Methacrylsäure.

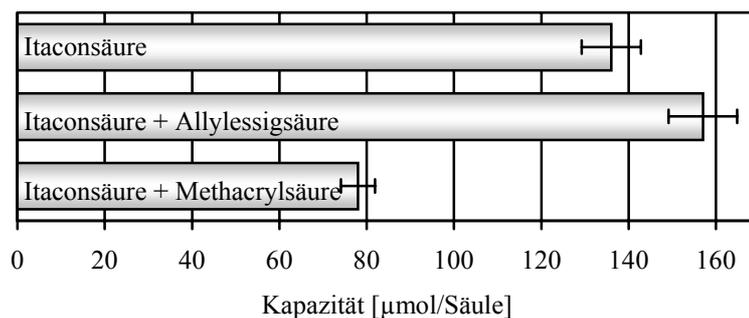


Abbildung 5-51: Einfluß von Copolymerisationspartnern auf das Graften mit Itaconsäure (Säulen G10 bis G12, siehe Anhang)

Mit den Q- und e-Werten der eingesetzten Monomere allein können die in Abbildung 5-51 gezeigten Ergebnisse nicht erklärt werden.

Bei dem Monomerenpaar Itaconsäure und Methacrylsäure sollte aufgrund ihrer Q-Werte die Copolymerisation gegenüber dem Monomerenpaar Itaconsäure und Allylessigsäure deutlich bevorzugt sein. Die Differenz der e-Werte ist zwar eher klein, daß die Kapazität der so hergestellten Trennsäule aber deutlich niedriger ist, als jene beim Graften mit Itaconsäure als alleinigem Monomer, kann damit nicht begründet werden.

Die Ursache hierfür kann darin gesehen werden, daß die Copolymerisation von Itaconsäure und Methacrylsäure so bevorzugt abläuft, daß das Ausgangspolymer nur untergeordnet daran beteiligt wird und daher eine nur geringe Menge an funktionellen Gruppen auf demselben fixiert wird.

Die Steigerung der Kapazität beim Graften mit Itaconsäure und Allylessigsäure gegenüber Itaconsäure allein, kann zum einen mit der zusätzlichen Monomermenge und zum anderen mit den geringeren sterischen Anforderungen der Allylessigsäure erklärt werden, da so mehr ungesättigte Seitengruppen des Ausgangspolymers erreicht werden können.

In Abbildung 5-52 sind die erzielten Kapazitäten der durch Graften mit Maleinsäureanhydrid hergestellten Trennsäulen dargestellt. Das Reaktionsmedium war hier meist Dioxan, als Radikalstarter kam α,α' -Azoisobutyronitril zum Einsatz. Bei der Synthese mit Polybutadienmaleinsäureanhydrid (PBDMA) als Prepolymer wurde aufgrund der Unlöslichkeit des PBDMA in Dioxan auf Dimethylformamid ausgewichen.

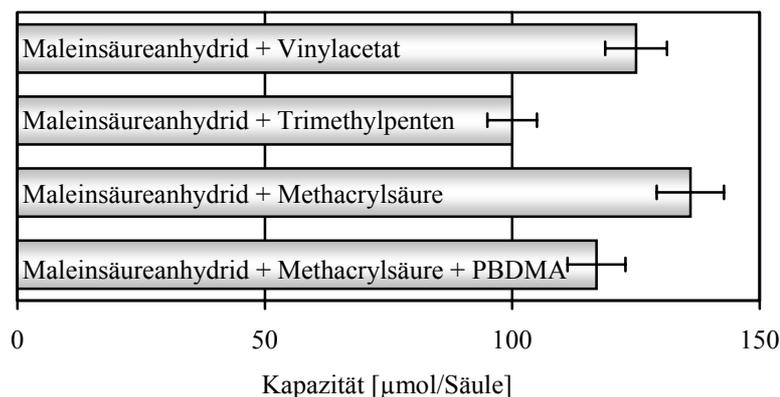


Abbildung 5-52: Einfluß von Copolymerisationspartnern auf das Graften mit Maleinsäureanhydrid (Säulen G6, G8, G1, G13, siehe Anhang)

Wie aus Tabelle 5-13 ersichtlich ist, hebt sich das Maleinsäureanhydrid von allen anderen Monomeren durch seinen sehr hohen e -Wert von 3,69 ab. Aufgrund der daraus resultierenden großen e -Wert-Differenzen zu den anderen Monomeren ist das Maleinsäureanhydrid in der Lage mit allen aufgeführten Monomeren einschließlich Styrol Charge-Transfer-Komplexe einzugehen. Die Unterschiede der e -Werte der anderen Monomere sollten daher keinen nennenswerten Einfluß auf die erzielten Kapazitäten der Trennsäulen haben.

Das das Monomerenpaar Maleinsäureanhydrid und Methacrylsäure zu der höchsten Kapazität führt, ist auf die sehr kleine Differenz ihrer Q -Werte (0,12) zurückzuführen und auf die Tatsache, dass der Einbau der Methacrylsäure wegen ihrer Carbonsäuregruppe einen direkten Beitrag zur erzielten Kapazität liefert.

Da weder Vinylacetat noch Trimethylpenten eine Carbonsäurefunktion enthalten, liegt die erzielte Kapazität bei Verwendung dieser Monomere bei gleichem Reaktionsverlauf zwangsläufig niedriger. Dass die Kapazität der Trennsäule, die mit Trimethylpenten als Comonomer hergestellt wurde niedriger als jene ist, die mit Vinylacetat hergestellt wurde, kann nur mit dem größeren Platzbedarf von Trimethylpenten erklärt werden (Disubstituierte Doppelbindung, großer tert.-Butyl-Rest), da ihre Q -Werte praktisch identisch sind.

Erstaunlich ist die Tatsache, daß bei der Verwendung von Polybutadienmaleinsäureanhydrid (PBDMA) als Prepolymer zusätzlich zu den gleichgebliebenen Stoffmengen an Maleinsäureanhydrid und Methacrylsäure die erzielte Kapazität abnimmt. Wie oben bereits erwähnt mußte das Reaktionsmedium von Dioxan zu Dimethylformamid gewechselt werden. Ob dieser Umstand für den Rückgang verantwortlich ist, ob das PBDMA zu einer Polymerisation ohne Einbeziehung des Divinylbenzol-Ausgangspolymers und damit zu

neuen, kleineren Polymeren führt oder ob das PBDMA gar nicht an der Reaktion teilnimmt, kann nicht endgültig geklärt werden.

5.4.3 Verwendung verschiedener Grundgerüste

Da die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Ausgangspolymeres von großer Bedeutung sowohl für den Erfolg des Graftprozesses selbst, als auch für die chromatographischen Eigenschaften des daraus hergestellten Säulenmaterials sind, wurden diesbezüglich mit allen verfügbaren Divinylbenzol- und Butandioldiacrylat-Ethandioldimethacrylat-Harzen Syntheseversuche durchgeführt. Die Daten, die zu den verwendeten Ausgangsmaterialien vorliegen, wurden bereits detailliert in Kapitel 5.2 aufgeführt.

Die Synthesebedingungen, die für diesen Vergleich gewählt wurden, waren:

- Reaktionsmedium: Dioxan
- Monomerenpaar: Maleinsäureanhydrid und Vinylacetat

Weitere Einzelheiten zu den Herstellungsbedingungen und den Säuleneigenschaften können dem Anhang entnommen werden.

Wenn alle anderen Syntheseparameter wie Monomerzusammensetzung und -konzentration, Radikalstarter, Reaktionszeit usw. konstant gehalten und nur die Ausgangspolymere ausgetauscht werden, sollte die durch Graften erzielbare Kapazität maßgeblich von der Anzahl der ungesättigten Seitenketten des Ausgangspolymeres abhängen, die vom Radikalstarter bzw. von den Monomer- oder Oligomer-Radikalen erreicht werden können. Diese Größe sollte in direktem Zusammenhang mit der erreichbaren Oberfläche stehen, da es sich um makroporöse Harze handelt, befindet sich der überwiegende Anteil der Oberfläche in den Poren im Partikelinneren. Sehr kleine Poren können von den Reaktionspartnern nicht erreicht werden, sehr große Poren weisen eine, bezogen auf das Porenvolumen, nur geringe Oberfläche auf. Daher sollte ein hoher Porenvolumenanteil im mittleren Durchmesserbereich von Vorteil sein. Ab welchem Durchmesser Poren für die Reaktionspartner zugänglich sind, kann anhand Tabelle 5-1 abgeschätzt werden: Die Molekulargewichte des Radikalstarters und der beiden Monomere liegen im Bereich von 86 bis 164g/mol, die zugehörigen Porendurchmesser betragen 0,9 bis 1,3nm. Bei den in Tabelle 5-1 angeführten Standards für die inverse Größenausschlußchromatographie handelt es sich um unpolare Substanzen, die hier betrachteten Reagenzien sind hingegen polar bzw. ionisch, sie sollten daher einen größeren Porendurchmesser benötigen. Betrachtet man noch die Oligomer-Radikale, so steigt der

benötigte Porendurchmesser weiter. Aus diesen Überlegungen wird der Porendurchmesserbereich von 5 bis 20nm für die Synthese als besonders wichtig betrachtet. Da die Rückstandssummenverteilungen der Porenvolumina relativ zum jeweiligen Porenvolumen angegeben sind, muß dessen Betrag ebenfalls mit betrachtet werden.

In Abbildung 5-53 und Abbildung 5-54 sind die erzielten Kapazitäten für die jeweiligen Ausgangspolymere dargestellt:

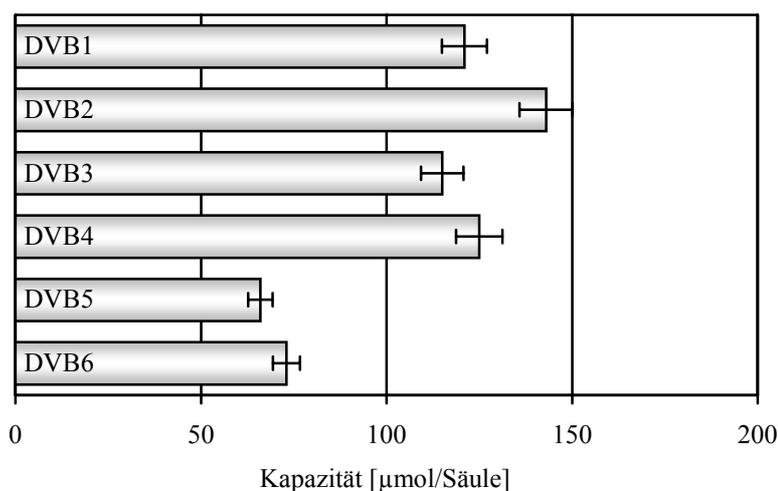


Abbildung 5-53: Verwendung verschiedener Grundgerüste aus DVB
(Säulen G14, G15, G16, G6, G17, G18)

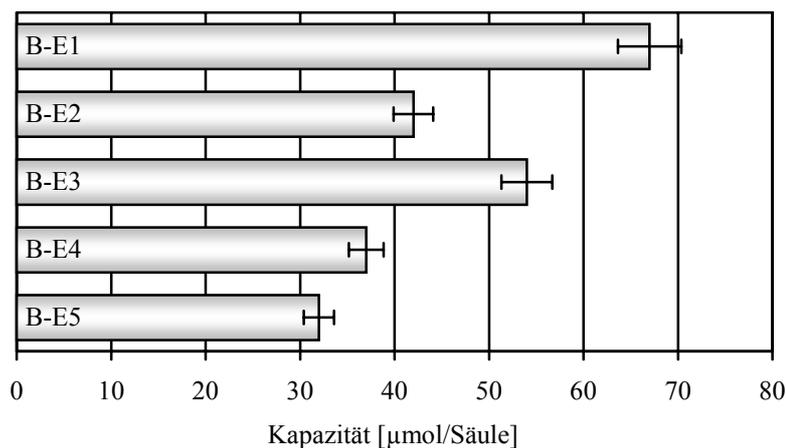


Abbildung 5-54: Verwendung verschiedener Grundgerüste aus BDDA / EGDMA
(Säulen G19 bis G23)

Korreliert man nun die erzielte Kapazität mit dem zur Verfügung stehenden Porenvolumen im Porendurchmesserbereich von 5,66 bis 21,8nm (Diese krummen Zahlen ergeben sich aus den verwendeten Standards, vergleiche Tabelle 5-1), so erhält man praktisch keinen Zusammenhang. Erst wenn der Porengrößenbereich $<5,66\text{nm}$ mit hinzugenommen wird, kann für die B-E-Harze eine passable Korrelation beobachtet werden, wie aus Abbildung 5-55 ersichtlich ist:

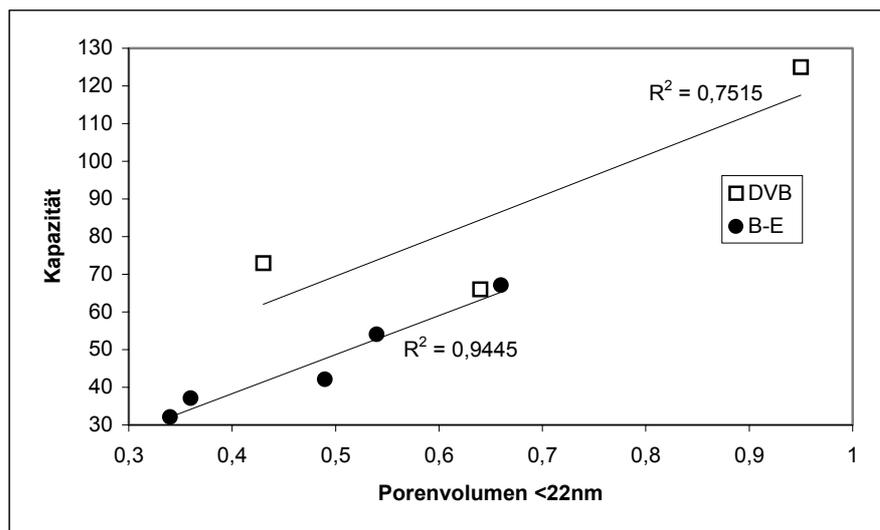


Abbildung 5-55: Zusammenhang zwischen erzielter Kapazität und Porenvolumen

Für die DVB-Harze kann kein eindeutiger Trend entdeckt werden, wobei hier die Anzahl der Datenpunkte für eine fundierte Bewertung zu gering ist. Zu erwähnen ist, daß der Datenpunkt für 21,8nm Porendurchmesser beim DVB6-Harz fehlt und durch Interpolation aus den benachbarten Datenpunkte ermittelt wurde (Linkes Kästchen in Abbildung 5-55). Auffällig ist eine ähnliche Steigung der beiden Regressionsgeraden, wenn sie auch in der y-Richtung gegeneinander verschoben sind. Diese Verschiebung in der y-Richtung kann mit den völlig unterschiedlichen Grundgerüsten erklärt werden, die z.B. deutlich voneinander abweichende Polaritäten und damit verschieden starke Wechselwirkungen mit den Reagenzien aufweisen. Die ähnlichen Steigungen sind zumindest ein Indiz dafür, daß die Graftreaktion unabhängig von der Art des Grundgerüstes vorrangig innerhalb der Poren im Größenbereich bis ca. 20nm lokalisiert ist.

5.5 Charakterisierung der durch Graften dargestellten Kationenaustauscher

5.5.1 Chromatographische Eigenschaften der Trennsäulen

Der Einfluß der verwendeten Grundgerüste auf die chromatographischen Eigenschaften der Trennsäulen ist sehr stark.

Die Trennsäulen auf B-E-Basis zeigen schlechte bis mäßige Effizienzen, die Werte der theoretischen Böden pro Säule reichen bei den B-E1, B-E4 und B-E5-Materialien von 400 bis 800 für die einwertigen Analytionen und von 80 bis 220 für die zweiwertigen Analytionen. Die B-E2 und B-E3-Materialien zeigen vor allem für die einwertigen Ionen bessere Werte von 1200 bis 1700 theoretischen Böden pro Säule. Die Selektivitätskoeffizienten der Analytionen mit gleicher Ladung liegen jedoch bei allen dieser Säulen nur zwischen 1,0 und 1,2, so daß keinerlei Trennleistung erzielt wird. Der Retentionsunterschied zwischen Kalium und Magnesium ist dagegen unerfreulich groß, der Selektivitätskoeffizient beträgt hier zwischen 5 und 9. Die genauen Werte können dem Anhang entnommen werden, es handelt sich um die Säulen G19 bis G23.

Als Ursache für die schlechte Effizienz der Trennsäulen auf B-E-Basis kann zum einen die zerklüftete Oberfläche der Partikel der Ausgangspolymere und zum anderen ihre Abweichung von der Kugelform angenommen werden, wie aus den in Kapitel 5.2.3 gezeigten REM-Aufnahmen ersichtlich ist. Diese Eigenschaften bewirken Unregelmäßigkeiten in der Säulenpackung, daraus folgt eine Erhöhung des Packungsfaktors der van-Deemter-Gleichung und damit der Trennstufenhöhe.

Auf die sehr geringen Selektivitätsunterschiede innerhalb der mono- bzw. divalenten Kationengruppen und die recht großen Unterschiede zwischen den mono- und divalenten Kationen sollten diese Eigenschaften nur geringen Einfluß haben. Es kann vermutet werden, daß hier die im Vergleich zu den DVB-Harzen polarere Oberfläche zusätzliche, nicht auf Ionenaustausch beruhende Effekte hervorruft.

Bei den Butandioldiacrylat-Ethandioldimethacrylat-Harzen handelt es sich um einen neuen Polymertyp, der bisher in der HPLC noch nicht eingesetzt wurde. Aufgrund der deutlich polarerer Monomere läßt sich das üblicherweise verwendete Emulsions-Polymerisationsverfahren mit seinen vielen Parametern nur mit erheblichem Entwicklungsaufwand übertragen. Es ist aber davon auszugehen, daß dieses Material ein hohes Potential besitzt, das durch weitere Optimierungen der Herstellungs- und Funktionalisierungsbedingungen genutzt werden kann.

Vorteilhaft gegenüber den DVB-Harzen ist hier die Anwendbarkeit des bei den polymerbeschichteten Kieselgelaustauschern verwendeten Weinsäure/Pyridin-2,6-dicarbonsäure (PDCA)-Eluenten, wie aus Tabelle 5-14 und Tabelle 5-15 hervorgeht:

Tabelle 5-14: Ausgewählte Daten zu den chromatographischen Eigenschaften der Säule G19
Eluent: 0,5mmol/l Oxalsäure

Analyt	t_R	k'	α
Lithium	4,32	3,55	
Natrium	4,45	3,68	1,04
Ammonium	4,75	4,00	1,09
Kalium	4,84	4,09	1,02
Magnesium	37,13	38,08	9,30
Calcium	43,05	44,32	1,16

Tabelle 5-15: Ausgewählte Daten zu den chromatographischen Eigenschaften der Säule G19
Eluent: 1mmol/l Weinsäure, 0,25mmol Pyridin-2,6-dicarbonsäure

Analyt	t_R	k'	α
Lithium	3,32	2,49	
Natrium	3,42	2,60	1,04
Ammonium	3,57	2,76	1,06
Kalium	3,66	2,85	1,03
Calcium	11,81	11,43	4,01
Magnesium	18,41	18,38	1,61

Der Eluent aus Weinsäure und PDCA hat zwar eine insgesamt höhere Elutionsstärke, wie aus den ebenfalls kleineren Kapazitätsfaktoren der monovalenten Kationen ersichtlich ist, die Kapazitätsfaktoren der divalenten Kationen haben sich aber überproportional verringert, selbst wenn man die der höheren Ladung entsprechende größere Steigung der aus dem Retentionsmodell resultierenden Geradengleichung (Gleichung 2-31) berücksichtigt.

Das hier zusätzlich zum reinen Ionenaustausch zwischen der stationären und mobilen Phase ein Komplexbildungsgleichgewicht innerhalb der mobilen Phase vorliegt, ist besonders deutlich an der Umkehr der Elutionsreihenfolge von Magnesium und Calcium ersichtlich. Die monovalenten Kationen werden hier zwar immer noch nicht getrennt, der Selektivitätsunterschied zwischen Magnesium und Calcium ist deutlich gestiegen und der zwischen den mono- und divalenten Kationen erheblich vermindert.

Unerfreulich bei der Kombination dieses Elutionssystems mit der Säule G19 ist das Auftreten eines nicht reproduzierbaren, wahrscheinlich von der Ionenstärke der injizierten Lösung abhängigen, negativen Systempeaks im Zeitfenster der monovalenten Ionen, wie er in Abbildung 5-56 zu sehen ist:

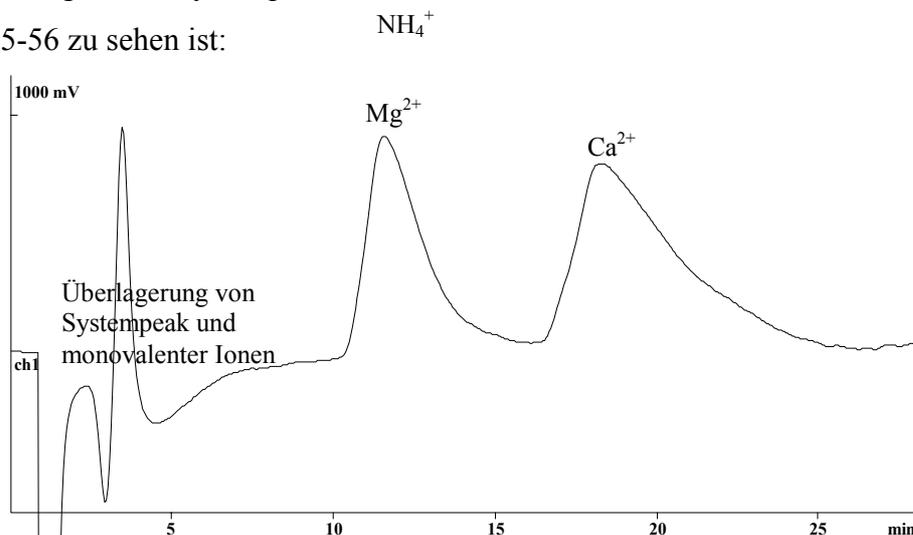


Abbildung 5-56: Chromatogramm von Li (1mg/l), Na, NH₄, K (je 10mg/l), Mg, Ca (je 50mg/l) mit der Säule G19; Eluent: 1mmol/l Weinsäure, 0,25mmol Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Fluß: 1ml/min, Detektion: direkte Leitfähigkeit

Wenig bessere Eigenschaften als die Trennsäulen auf B-E-Basis weisen die Säulen G17 und G18 auf, die aus den DVB5 und DVB6-Materialien hergestellt wurden: Die Effizienzen liegen im Bereich von 80 bis 600 für die einwertigen Analytione und von 10 bis 210 theoretischen Böden pro Säule für die zweiwertigen Analytione, was in Kombination mit nur geringfügig größeren Selektivitätsunterschieden ebenfalls keine nennenswerte Trennung bewirkt.

Deutlich bessere Trennungen werden mit den Säulen erreicht, die aus den übrigen DVB-Materialien hergestellt wurden. Die Effizienzen der Säulen G14 und G15 aus den DVB1 und DVB2-Materialien sind zwar nicht entscheidend besser, bis auf das Na⁺/NH₄⁺-Paar wird aber aufgrund besserer Selektivitätsunterschiede fast Basislinientrennung erreicht.

Die Säulen G16 und G6 aus den DVB3 und DVB4-Materialien weisen die besten chromatographischen Leistungsfähigkeiten innerhalb der Vergleichsreihen der Grundgerüste auf. Die Effizienzen liegen hier in einem guten Bereich von 1200 bis 2000 für die einwertigen Analytione und einem mittleren Bereich von 500 bis 850 theoretischen Böden pro Säule für die zweiwertigen Analytione. Exemplarisch sei hier ein Chromatogramm der Säule G6 gezeigt, da dieses Ausgangsmaterial für die im folgenden beschriebenen Trennsäulen verwendet wurde, ein Chromatogramm dieser Säule mit 2,5mmol/l Oxalsäure als Eluent findet sich im Anhang (Abbildung 7-18).

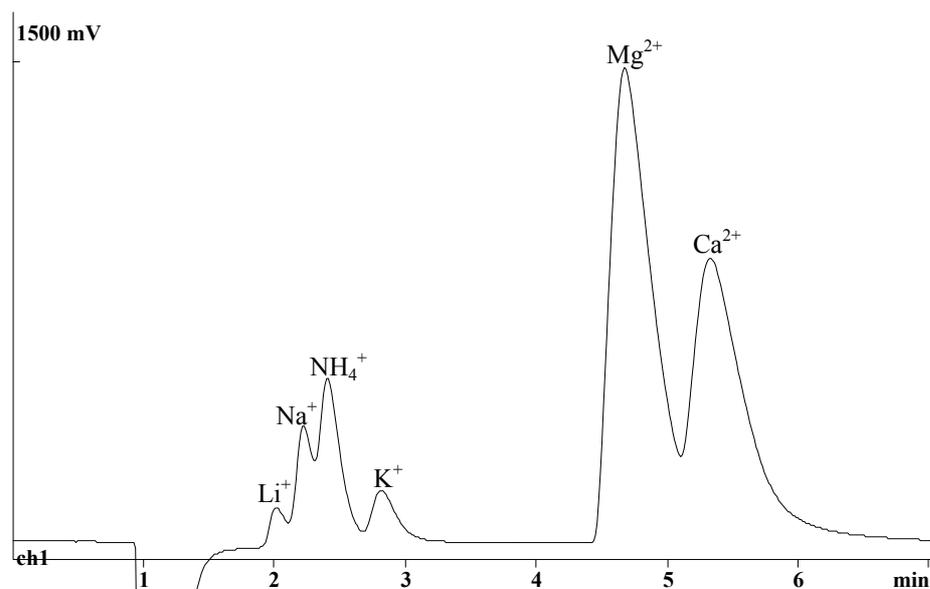


Abbildung 5-57: Trennung von Li (1mg/l), Na, NH₄, K (je 10mg/l), Mg, Ca (je 50mg/l) mit der Säule G6 (DVB4)

Eluent: 5mmol/l Oxalsäure, Fluß: 1ml/min, Detektion: direkte Leitfähigkeit

Allgemein kann zu den DVB-Grundgerüsten gesagt werden, daß sie sich in der Praxis bereits gut bewährt haben und ihr Herstellungsverfahren ausgereift ist. Es lassen sich sphärische Partikel mit einer meist engen Größenverteilung reproduzierbar herstellen. Es können vielfältige Elutionssysteme zum Einsatz kommen, lediglich Zusätze von aromatischen Komponenten zum Laufmittel sind ungeeignet, da sie starke Absorptionseffekte bewirken. Deshalb kann beispielsweise der bei den polymerbeschichteten Kieselgelaustauschern verwendete Weinsäure/Pyridin-2,6-dicarbonsäure-Eluent hier nicht eingesetzt werden.

Aus den vorstehenden Versuchsreihen ging das DVB4-Harz als das für chromatographische Zwecke am besten geeignete Grundgerüst hervor. Weitere Experimente wurden durchgeführt, um die Abhängigkeit der chromatographischen Eigenschaften von den zum Graften verwendeten Monomeren herauszufinden, die Strukturen dieser Monomere wurden bereits in Abbildung 5-49 gezeigt. Bei allen Synthesen wurde eine Dicarbonsäure entweder allein oder in Kombination mit einem weiteren Monomer eingesetzt, dieses zweite Monomer hatte keine oder nur eine Carbonsäure-Funktion. Ausführliche Daten zu den beschriebenen Trennsäulen finden sich im Anhang (Säulen G1, G6, G8, G10 bis G13).

Insgesamt kann gesagt werden, daß die Abhängigkeit der chromatographischen Eigenschaften von den verwendeten Monomeren weitaus geringer ist, als die Abhängigkeit von den verwendeten Grundgerüsten.

Die meisten Trennsäulen zeigen für die monovalenten Kationen gute Effizienzen im Bereich von 1500 bis 3000 und für die divalenten Kationen befriedigende Effizienzen im Bereich von 300 bis 1000 theoretischen Böden pro Säule. Auch die Selektivitätsunterschiede zwischen den jeweils gleichgeladenen Ionen sind nahezu identisch - diese Selektivitätskoeffizienten bewegen sich alle im Bereich von 1,2 bis 1,5, lediglich α_{Na^+/NH_4^+} liegt teilweise darunter.

Der einzige, aber durchaus bedeutsame, Parameter, in dem sich die genannten Säulen unterscheiden, ist der Selektivitätsunterschied zwischen den mono- und divalenten Kationen. Da diese Größe direkt von der Eluentenkonzentration beeinflusst wird, sollte für einen Vergleich von identischen Bedingungen ausgegangen werden. Bei den Trennsäulen, bei denen Maleinsäureanhydrid am Graftprozeß beteiligt war, ist dies aufgrund vergleichbarer Affinitäten der Ionen zu den Austauschermaterialien möglich:

Tabelle 5-16: Selektivitätsunterschiede zwischen den ein- und zweifach geladenen Kationen
Monomer 1: Maleinsäureanhydrid, Eluent: 2,5mmol/l Oxalsäure

Säulenbezeichnung	Zusätzliches Monomer	$\alpha_{K^+/Mg^{2+}}$
G1	Methacrylsäure	4,95
G6	Vinylacetat	3,61
G8	2,4,4-Trimethyl-1-penten	7,92

Die Trennsäulen, bei denen Itaconsäure am Graftprozeß beteiligt war, weisen eine deutlich stärkere Affinität zu den Analytionen auf. Um die divalenten Kationen noch eluieren zu können, muß eine höhere Eluentenkonzentration gewählt werden:

Tabelle 5-17: Selektivitätsunterschiede zwischen den ein- und zweifach geladenen Kationen
Monomer 1: Itaconsäure, Eluent: 10mmol/l Oxalsäure

Säulenbezeichnung	Zusätzliches Monomer	$\alpha_{K^+/Mg^{2+}}$
G10	—	6,52
G11	Allylessigsäure	11,14

Das die Säule G11 eine äußerst starke Retention zeigt, kann nicht allein mit der vergleichsweise hohen Kapazität von $157\mu\text{mol}/\text{Säule}$ erklärt werden. Um näherungsweise in das angestrebte Zeitfenster von 15min zu kommen, muß ein extrem hoch konzentrierter Eluent von 40mmol/l Oxalsäure verwendet werden - bei anderen Säulen mit z.T. höheren Kapazitäten reicht dafür eine Eluentenkonzentration von 5 bis 10mmol/l Oxalsäure aus. Überprüft man die Gültigkeit des Retentionsmodelles bei dieser Säule, stellt man zwar die größten Abweichungen von den Formalladungen der Ionen fest, die Korrelationskoeffizienten der Regressionsgeraden zwischen $\log k'$ und $\log [E]$ sind aber fast eins (siehe Kapitel 5.5.3). Daher kann das Retentionsmodell der gleichionische Verdrängung als gültig angesehen werden und weitere Wechselwirkungen der Analytionen mit dem Packungsmaterial sind von untergeordneter Bedeutung.

Die Ursache für die ungewöhnlich starken Affinitäten der Analytionen kann in der räumlichen Anordnung der Austauschgruppen gesehen werden. Vergleicht man die beiden Dicarbonsäure-Monomere Itaconsäure und Maleinsäure (nach der Hydrolyse des Anhydrids) miteinander (siehe Abbildung 5-49), so fällt auf, daß nach erfolgter Polymerisation nur die Itaconsäure über eine Carbonsäuregruppe verfügt, die nicht unmittelbar, sondern über eine Methylengruppe an die Hauptkette gebunden ist. In Kombination mit der Allylessigsäure, deren Carbonsäuregruppe über eine Ethylengruppe an den Hauptstrang gebunden ist, ergeben sich vergleichsweise bewegliche Austauschgruppen. Diese Beweglichkeit könnte dazu führen, daß ein Analytion zeitgleich mit mehreren Austauschgruppen in Wechselwirkung tritt und somit stärker gebunden wird. Bei dem Monomerenpaar Maleinsäure und Methacrylsäure sind alle Carbonsäuregruppen direkt an den Hauptstrang gebunden, so daß dieser Effekt nicht auftreten kann.

Obwohl bei einer Erhöhung der Eluentenkonzentration die Retention höhergeladener Ionen stärker herabgesetzt wird als die niedrig geladener, ist der Selektivitätskoeffizient zwischen Kalium und Magnesium bei den Säulen mit Itaconsäure als Monomer 1 (Tabelle 5-17, 10mmol/l Oxalsäure) größer als bei den Säulen mit Maleinsäureanhydrid als Monomer 1 (Tabelle 5-16, 2,5mmol/l Oxalsäure).

Der Unterschied in dieser für die simultane Bestimmung mono- und divalenten Kationen sehr wichtigen Eigenschaft war ausschlaggebend für die Entscheidung, weitere Experimente unter Verwendung von Maleinsäureanhydrid als Monomer 1 durchzuführen. Beispielhaft ist daher in Abbildung 5-58 ein Chromatogramm der entsprechenden Säule G1 gezeigt, verwendet wurde ein vergleichsweise hoch konzentrierter Eluent von 10mmol/l Oxalsäure.

Chromatogramme mit niedriger konzentrierten Eluenten finden sich im Anhang (Abbildung 7-11 und Abbildung 7-12).

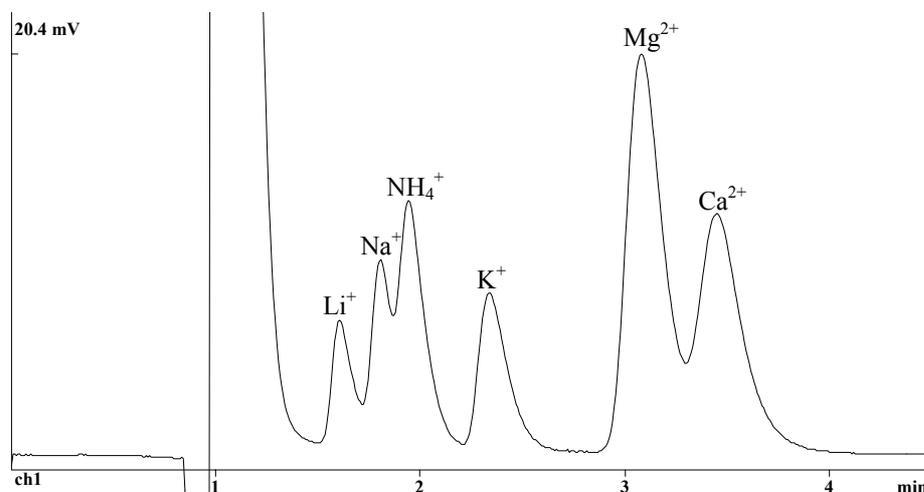


Abbildung 5-58: Trennung von Li (1mg/l), Na, NH₄ (je 5mg/l), K, Mg, Ca (je 10mg/l) mit der Säule G1

Eluent: 10mmol/l Oxalsäure, Fluß: 1ml/min, Detektion: direkte Leitfähigkeit

Wie aus Abbildung 5-58 ersichtlich ist, eluieren alle 6 Standard-Kationen in einem sehr kurzen Zeitraum von unter 5 Minuten, die Auflösung der Signale der Säule G1 reicht jedoch unter diesen Bedingungen nicht für eine quantitative Bestimmung aus.

Die in Tabelle 5-16 aufgeführten Säulen weisen alle gute chromatographische Eigenschaften auf, wenn auch bei der Säule G8 der Selektivitätsunterschied zwischen den mono- und divalenten Kationen noch recht groß ist. Um die chromatographischen Eigenschaften weiter zu steigern, wurden Trennsäulen hergestellt, bei denen der jeweilige Graftprozeß dreimal durchgeführt wurde.

Es wurden folgende Beobachtungen gemacht:

Das 3-fach-Graft-Pendant zur Säule G8 ist die Säule G9. Wie bereits in Kapitel 5.4.1 ausgeführt, hat sich die Kapazität der Säule G9 durch die zusätzlichen Graftschritte gegenüber der Säule G8 nicht erhöht. Auch die chromatographischen Eigenschaften dieser beiden Säulen unterscheiden sich nicht signifikant, wie Tabelle 5-18 und den Datenblättern im Anhang entnommen werden kann.

Tabelle 5-18: Vergleich der durch 1fach- und 3fach-Graften erhaltenen Trennsäulen
 Monomer 1: Maleinsäureanhydrid, Eluent: 5mmol/l Oxalsäure
 (Säulen G8 und G9: Eluent: 2,5mmol/l Oxalsäure)

Säulen- bezeichnung	Zusätzliches Monomer	Anzahl Graftschritte	\emptyset TP(X ⁺)	$\alpha_{K^+/Mg^{2+}}$	\emptyset TP(X ²⁺)
G8	Trimethylpenten	1	1896	7,92	629
G9	Trimethylpenten	3	1970	8,10	659
G6	Vinylacetat	1	1110	2,11	915
G7	Vinylacetat	3	1348	2,07	883
G1	Methacrylsäure	1	1995	2,25	199
G5	Methacrylsäure	3	2710	2,16	212

Das 3-fach-Graft-Pendant zur Säule G6 ist die Säule G7. Hier hat sich zwar durch die zusätzlichen Graftschritte die Kapazität erhöht, die chromatographischen Eigenschaften haben sich aber nicht erheblich verbessert. Die durchschnittlichen Effizienzen der monovalenten Kationen sind leicht gestiegen, der Selektivitätsunterschied zwischen den mono- und divalenten Ionen und die Effizienzen der divalenten Ionen haben sich dagegen nicht verbessert.

Bei den beiden vorstehend beschriebenen Säulenpaaren steht Synthesemehraufwand durch die drei Graftschritte in einem schlechten Verhältnis zu den Verbesserungen der chromatographischen Eigenschaften. Besser sieht das beim 3-fach-Graft-Pendant zur Säule G1, der Säule G5 aus. Bei diesem Monomerenpaar konnte sowohl hinsichtlich der Kapazität, als auch der chromatographischen Eigenschaften die deutlichste Verbesserung erzielt werden. Die in Tabelle 5-18 angeführten Werte für den Selektivitätsunterschied zwischen den mono- und divalenten Ionen und den Effizienzen der divalenten Kationen haben sich zwar nicht verbessert, aufgrund der deutlich besseren Effizienzen der monovalenten Kationen kann aber bei dieser Säule die Stärke des Eluenten weiter erhöht werden, ohne deren Auflösung entscheidend zu verringern. Dadurch läßt sich $\alpha_{K^+/Mg^{2+}}$ auf 1,24 reduzieren, so daß eine Basislinientrennung der 6 Standard-Kationen innerhalb von 10 Minuten möglich ist. Ein entsprechendes Chromatogramm ist in Abbildung 5-59 dargestellt:

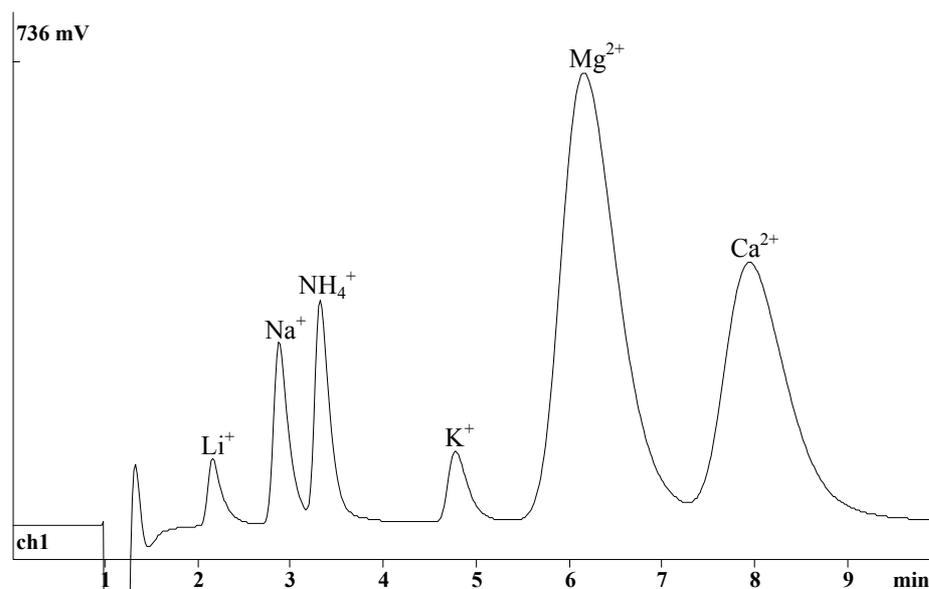


Abbildung 5-59: Trennung von Li (1mg/l), Na, NH₄, K (je 10mg/l), Mg, Ca (je 50mg/l) mit der Säule G5

Eluent: 10mmol/l Oxalsäure, Fluß: 1ml/min, Detektion: direkte Leitfähigkeit

Vergleicht man diese Abbildung mit dem Chromatogramm der Säule G1 in Abbildung 5-58, welches unter gleichen Bedingungen aufgenommen wurde, so wird auf den ersten Blick deutlich, daß man dem Ziel der simultanen Bestimmung der mono- und divalenten Kationen deutlich näher gekommen ist.

Da beim 3-fach-Graften der Synthesaufwand beträchtlich zunimmt, wurden zusätzliche Experimente durchgeführt, um mit nur einem Graftschritt Trennsäulen herzustellen, die mit der Säule G5 vergleichbare chromatographische Eigenschaften aufweisen. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Ansätze verfolgt, wobei immer Maleinsäureanhydrid am Graftschritt beteiligt war:

1. Zusätzlich zu den Monomeren Maleinsäureanhydrid und Methacrylsäure wurde das Prepolymer Polybutadienmaleinsäureanhydrid (PBDMA) eingesetzt.

Aufgrund der Unlöslichkeit dieses Prepolymers im üblicherweise verwendeten Lösemittel 1,4-Dioxan, mußte gleichzeitig das Reaktionsmedium gewechselt werden, es wurde Dimethylformamid verwendet; eine Zuordnung der beobachteten Effekte zum PBDMA-Zusatz ist daher nicht eindeutig möglich. Der Selektivitätsunterschied zwischen den mono- und divalenten Ionen der so hergestellten Säule G13 hat sich gegenüber der Säule G1 geringfügig auf $\alpha_{K^+/Mg^{2+}} = 4,43$ verringert. Die Effizienzen der monovalenten Kationen

sind aber nicht gestiegen, so daß bei einer Erhöhung der Eluentenkonzentration analog der Säule G5 (siehe auch Abbildung 5-59) deren Auflösung nicht mehr für eine Basislinientrennung ausreicht, wie aus Abbildung 5-60 hervorgeht:

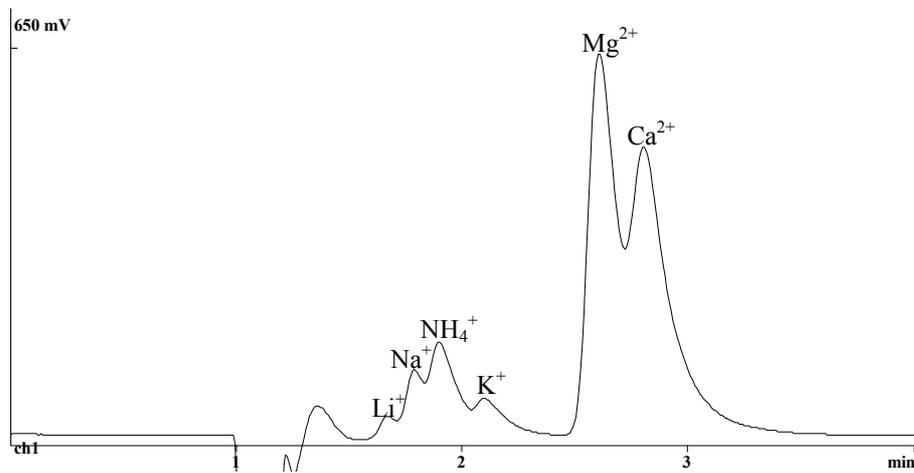


Abbildung 5-60: Chromatogramm von Li (1mg/l), Na, NH₄, K (je 10mg/l), Mg, Ca (je 50mg/l) mit der Säule G13; Eluent: 10mmol/l Oxalsäure, Fluß: 1ml/min, Detektion: direkte Leitfähigkeit

Daher muß festgestellt werden, daß die Verwendung des Prepolymers Polybutadienmaleinsäureanhydrid keine Alternative zum 3-fach-Graften darstellt.

2. Die Konzentration der Monomere Maleinsäureanhydrid und Methacrylsäure wurde erhöht, um ein Verkleben der einzelnen Polymerpartikel zu verhindern, sollte in Emulsion polymerisiert werden.

Da 1,4-Dioxan mit Wasser mischbar ist, mußte ebenfalls das Reaktionsmedium gewechselt werden, hier wurde als Alternative Toluol eingesetzt; dieses führte zu erheblichen Problemen bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches und beim Betrieb der Trennsäulen (u.a. hohe Staudrucke). Es gelten die gleichen Einschränkungen hinsichtlich der Zuordnung der beobachteten Effekte. Die so hergestellte Säule G4 zeigt sehr schlechte chromatographische Eigenschaften: Unter Bedingungen, wo die monovalenten Kationen bereits Kapazitätsfaktoren kleiner eins aufweisen, lassen sich die divalenten Ionen nicht eluieren (Retentionszeiten über zwei Stunden). Daher wurde dieser Syntheseweg nicht weiter verfolgt.

3. Die Konzentration der Monomere Maleinsäureanhydrid und Methacrylsäure wurde hier erhöht, ohne das Reaktionsmedium zu wechseln.

Um ein Verkleben der einzelnen Polymerpartikel zu verhindern wurde nach der Quellphase, direkt vor dem Hochheizen weiteres 1,4-Dioxan zugegeben, somit können die beobachteten Effekte hier direkt der Erhöhung der Monomermenge zugeordnet werden. Vergleicht man nun die ebenfalls bei einer Eluentenkonzentration von 5mmol/l Oxalsäure bestimmten Werte $\emptyset TP(X^+) = 1846$, $\alpha_{K^+/Mg^{2+}} = 2,65$ und $\emptyset TP(X^{2+}) = 887$ der Säule G3 mit den in Tabelle 5-18 genannten Werten der Säulen G1 und G5, so erkennt man lediglich eine deutliche Verbesserung der Effizienzen der divalenten Kationen. Es könnte also angenommen werden, daß auch bei dieser Säule bei einer Erhöhung der Eluentenkonzentration die Auflösung der monovalenten Ionen nicht mehr für eine Basislinientrennung ausreicht. Wie aus Abbildung 5-61 ersichtlich, ist dies aber durchaus der Fall, lediglich die Auflösung von Natrium und Ammonium ist hier nicht ganz so gut.

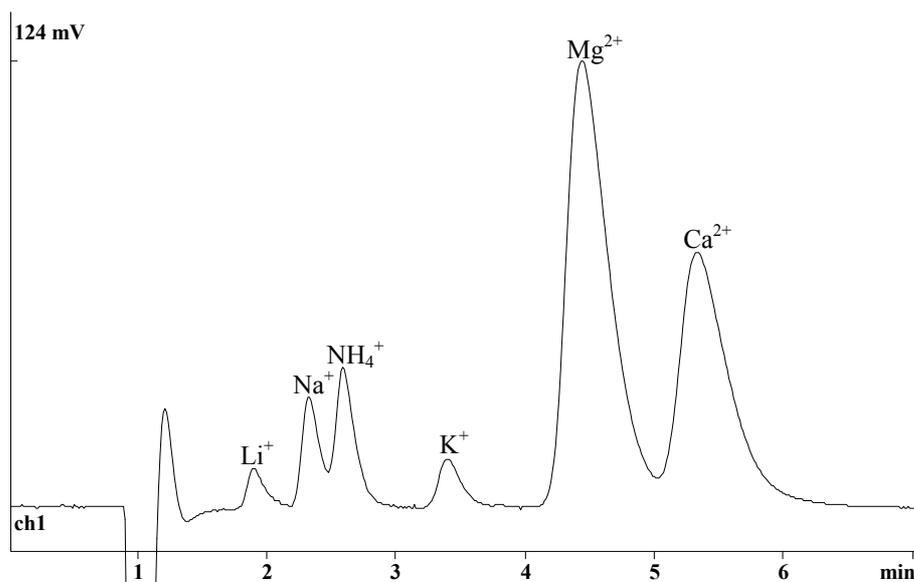


Abbildung 5-61: Trennung von Li (1mg/l), Na, NH₄, K (je 10mg/l), Mg, Ca (je 50mg/l) mit der Säule G3; Eluent: 10mmol/l Oxalsäure, Fluß: 1ml/min, Detektion: direkte Leitfähigkeit

Vergleicht man Abbildung 5-61 mit den beiden vorhergehenden Abbildungen, so erkennt man eine deutliche Verbesserung gegenüber der Säule G1. Die Säule G3 kommt nahezu an die chromatographischen Eigenschaften der Säule G5 heran, so daß diese Modifizierung der Reaktionsführung eine gute Alternative zum 3-fach-Graften darstellt.

Die festgestellten Unterschiede der chromatographischen Eigenschaften der Trennsäulen G1, G3, G5 und G13 lassen sich nicht auf die physikalischen Eigenschaften der Packungsmaterialien, wie Partikelform, -größe und -größenverteilung zurückführen, wie aus Abbildung 5-62 ersichtlich ist:

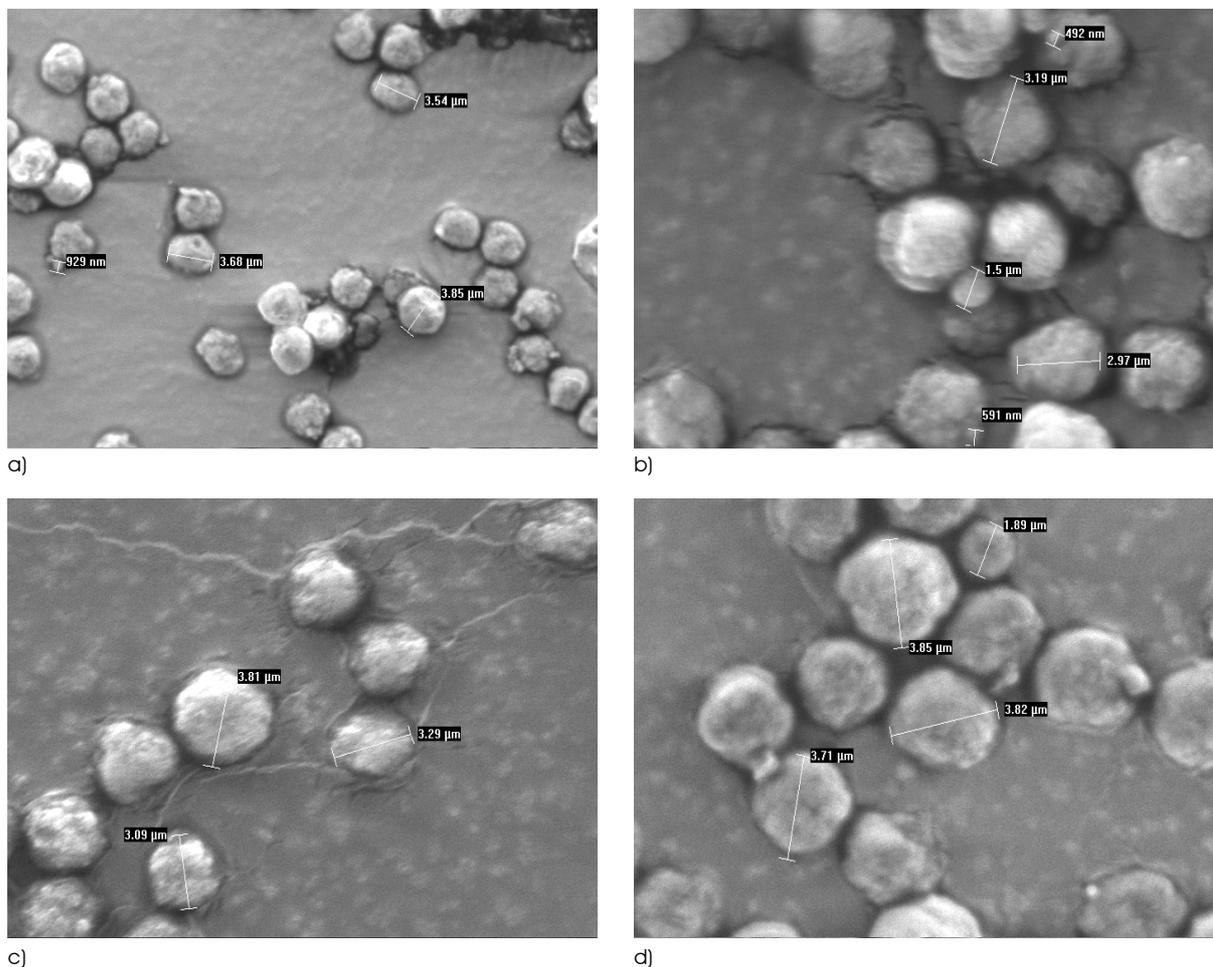


Abbildung 5-62: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Packungsmaterialien der Säulen a) G1, b) G3, c) G5 und d) G13

Alle vier Säulen basieren auf dem Ausgangspolymer DVB4, eine REM-Aufnahme dieses Polymers ist in Abbildung 5-6 gezeigt.

Es ist zwar jeweils nur ein kleiner Ausschnitt zu sehen, es kann aber davon ausgegangen werden, daß die verschiedenen Synthesebedingungen die genannten physikalischen Eigenschaften des DVB4-Harzes nicht verändert haben. Alle in Abbildung 5-62 gezeigten Aufnahmen zeigen in Übereinstimmung mit Abbildung 5-6 eine vergleichbare Oberflächenmorphologie und Partikeldurchmesser im Bereich von 3,2 bis 3,8 μm .

5.5.2 Langzeitstabilität der Packungsmaterialien

Analytische Trennsäulen sollen nicht nur im neuen Zustand gute chromatographische Eigenschaften aufweisen, sondern auch noch nach längerem bestimmungsgemäßen Gebrauch. Um zu überprüfen, ob die in dieser Arbeit entwickelten Packungsmaterialien diesem Anspruch gerecht werden, wurde die recht gute Trennsäule G5, die bereits zu einem frühen Zeitpunkt synthetisiert wurde gegen Ende der Arbeit nochmals unter gleichen Bedingungen charakterisiert.

Zwischen diesen beiden Charakterisierungen liegt ein Zeitraum von ca. zwei Jahren. Innerhalb dieses Zeitraumes wurde diese Säule an 15 Tagen mit insgesamt ca. 100 Betriebsstunden benutzt, es wurden rund 250 Messungen durchgeführt.

Als Eluenten wurden sowohl Mineralsäuren (2,5 bis 10mmol/l Salzsäure) als auch organische Säuren (2 bis 20mmol/l Oxalsäure, Weinsäure, Zitronensäure und 2,6-Pyridindicarbonsäure) verwendet, teilweise wurde als Modifier 10% Methanol zugesetzt. Der Staudruck der Säule G5 lag bei einer Flußrate von 1ml/min bei 18 bis 25MPa.

Am Ende eines Meßtages wurde die Säule mit Reinstwasser gespült und bei Raumtemperatur gelagert.

Wie aus einem Vergleich von Abbildung 5-63 mit Abbildung 5-62c) hervorgeht, hat das Packungsmaterial trotz des hohen Staudruckes die Beanspruchung mechanisch unbeschadet überstanden, es sind in Abbildung 5-63 keinerlei Bruchstücke zu erkennen. Ein solch hoher Staudruck stellt für Packungsmaterialien auf Polymerbasis durchaus eine hohe Belastung dar.

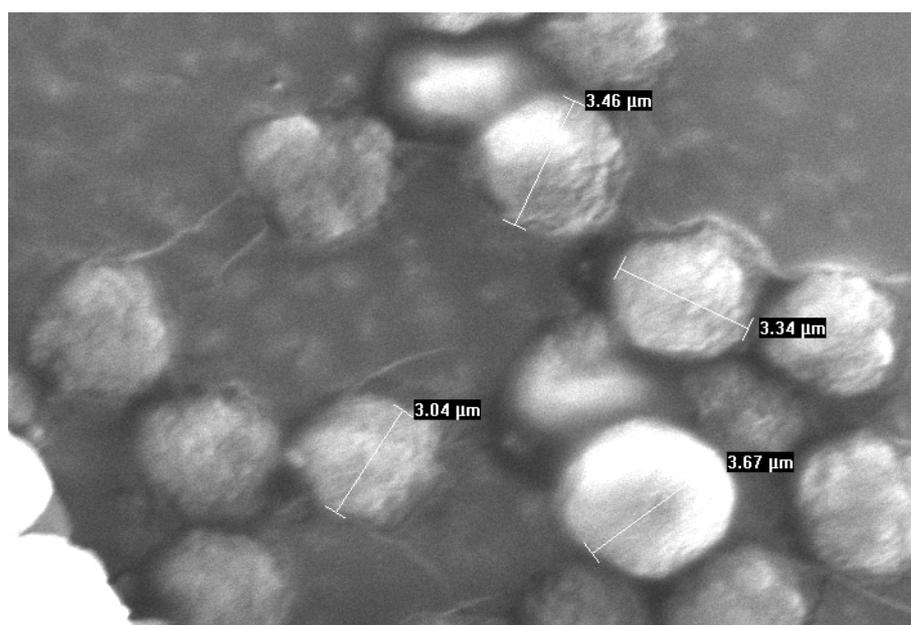


Abbildung 5-63: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Packungsmaterials der Säule G5 nach Benutzung (siehe Text)

Die chromatographischen Eigenschaften der Säule G5 haben sich im Laufe der Zeit uneinheitlich verändert, wie ein Vergleich von Tabelle 5-19 und Tabelle 5-20 ergibt:

Tabelle 5-19: Charakterisierung der Säule G5 direkt nach Herstellung

Eluent: 10mmol Oxalsäure
 $t_m =$ 1,04 min

Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	2,02	0,94			1147	9173	2,00
Natrium	2,65	1,54	1,65	2,73	1679	13429	1,70
Ammonium	3,01	1,89	1,22	1,53	2356	18848	1,72
Kalium	4,17	3,01	1,59	4,12	2353	18824	2,43
Magnesium	4,93	3,74	1,24	1,00	265	2123	3,70
Calcium	6,41	5,16	1,38	1,15	327	2613	3,52

Tabelle 5-20: Charakterisierung der Säule G5 nach häufiger Benutzung, siehe Text

Eluent: 10mmol Oxalsäure
 $t_m =$ 1,15 min

Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	2,20	0,92			1086	8688	2,38
Natrium	2,93	1,56	1,69	2,79	1445	11556	2,21
Ammonium	3,36	1,93	1,24	1,54	1974	15788	2,18
Kalium	4,81	3,20	1,65	4,36	2231	17845	2,06
Magnesium	6,22	4,42	1,38	1,82	446	3571	1,75
Calcium	7,97	5,95	1,35	1,49	667	5339	1,81

Leicht zurückgegangen (-10%) sind die Effizienzen der monovalenten Ionen, ebenfalls leicht verschlechtert hat sich der Selektivitätsunterschied zwischen den mono- und divalenten Ionen. Keine einheitliche Entwicklung zeigen die Asymmetrie-Werte der monovalenten Ionen, die Selektivitätsunterschiede innerhalb der Gruppen der mono- und divalenten Ionen sind praktisch unverändert.

Erstaunlicherweise haben sich die Effizienzen der divalenten Ionen fast verdoppelt (+88%) und deren Asymmetrie-Werte etwa halbiert. Weiterhin haben sich die Kapazitätsfaktoren der Ionen Kalium, Magnesium und Calcium erhöht, während die von Lithium, Natrium und Ammonium gleich geblieben sind.

Über die Ursachen dieser Effekte kann nur spekuliert werden. Wie oben bereits erwähnt, wurde die Säule zum einen teilweise mit Methanol als Modifier betrieben, zum anderen wurde auch 2,6-Pyridindicarbonsäure als Eluentbestandteil verwendet.

Das das Methanol während des Betriebs Stoffe aus dem Packungsmaterial herausgelöst hat und so die beobachteten Effekte verursacht hat, ist als unwahrscheinlich zu betrachten, da bereits nach der eigentlichen Synthese etliche Waschschriffe mit verschiedenen Lösemitteln, u.a. auch Methanol, durchgeführt wurden.

Wahrscheinlicher ist die Annahme, daß sich eine gewisse Menge der 2,6-Pyridindicarbonsäure dauerhaft an die makroporöse Oberfläche des Packungsmaterials angelagert hat, da es sich bei ihr um ein aromatisches Molekül handelt, das starke Adsorptionseffekte am ebenfalls aromatischen Divinylbenzol-Grundgerüst zeigt.

5.5.3 Überprüfung der Gültigkeit des Retentionsmodelles

Um herauszufinden, ob bei den entwickelten Trennsäulen neben dem Ionenaustauschprozeß noch andere Wechselwirkungen zwischen dem Austauschermaterial und den Analytionen stattfinden, wurden ausgewählte Säulen mit unterschiedlichen Eluentkonzentrationen betrieben. In Kapitel 2.4.2 wurde das Retentionsmodell der gleichionischen Verdrängung bei isokratischer Elution ausgehend vom Ionenaustauschgleichgewicht abgeleitet. Die einzige Näherung, die dabei gemacht werden mußte, war die Vernachlässigung der Aktivitäten im Massenwirkungsgesetz. Betrachtet man nur ein einzelnes Analytion A, so resultiert folgender Zusammenhang:

$$\log k'_A = \frac{1}{y} \log K_{A,E} + \frac{x}{y} \log \frac{Q}{y} + \log \frac{V_s}{V_m} - \frac{x}{y} \log [E_m^{y+}] \quad \text{Gleichung 2-30}$$

Als Eluent wurde Oxalsäure verwendet, daher handelt es sich beim Elution E_m^{y+} um das H^+ -Ion mit der formalen Ladung $y = +1$. Der Unterschied der beiden pK_S -Werte der Oxalsäure beträgt ca. 3 Einheiten ($pK_{S_1} = 1,23$; $pK_{S_2} = 4,19$), die zweite Protolysestufe ist daher zu weniger als 1% dissoziiert und kann somit vernachlässigt werden. Die Oxalsäure kann daher in diesem Zusammenhang in guter Näherung als einprotonige Säure betrachtet werden.

Die Gleichgewichtskonstante der Ionenaustauschreaktion sowie die Kapazität und das Phasenvolumenverhältnis der Trennsäule sind innerhalb der einzelnen Versuchsreihen konstant. Erwartet wird also ein linearer Zusammenhang gemäß folgender Geradengleichung:

$$\log k'_A = C - \frac{x}{y} \log [E_m^{y+}] \quad \text{Gleichung 2-31}$$

Wie aus Abbildung 5-64 bis Abbildung 5-67 ersichtlich ist, wird bei allen getesteten Säulen ein linearer Zusammenhang beobachtet, die Korrelationskoeffizienten der Regressionsgeraden liegen alle über 0,98, die meisten sogar über 0,99:

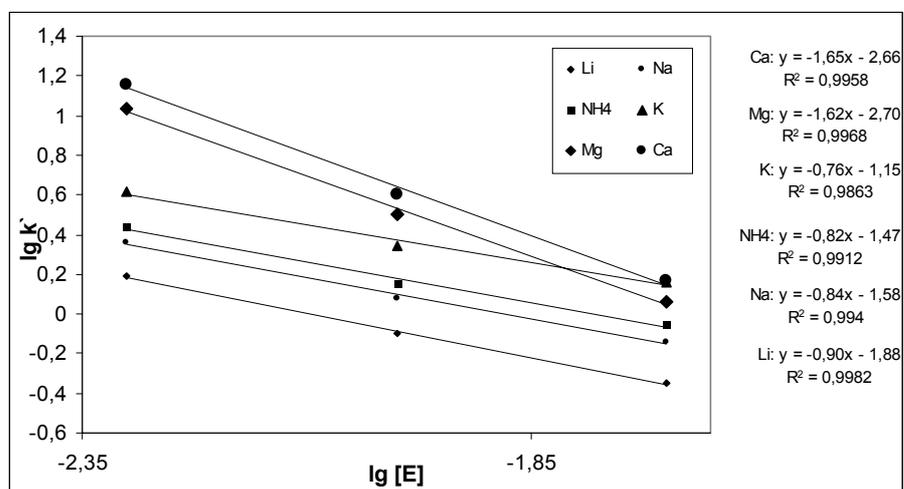


Abbildung 5-64: Abhängigkeit der Retention der Standard-Kationen von der Eluentenkonzentration bei Säule G3

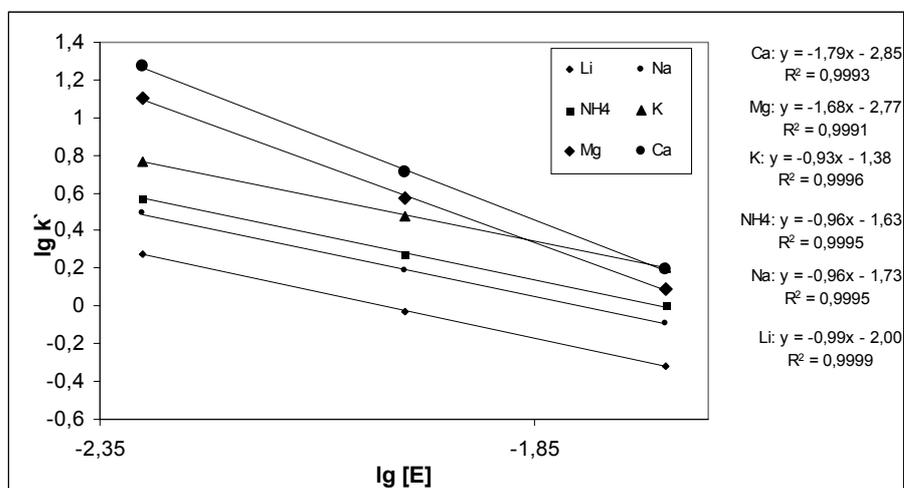


Abbildung 5-65: Abhängigkeit der Retention der Standard-Kationen von der Eluentenkonzentration bei Säule G5

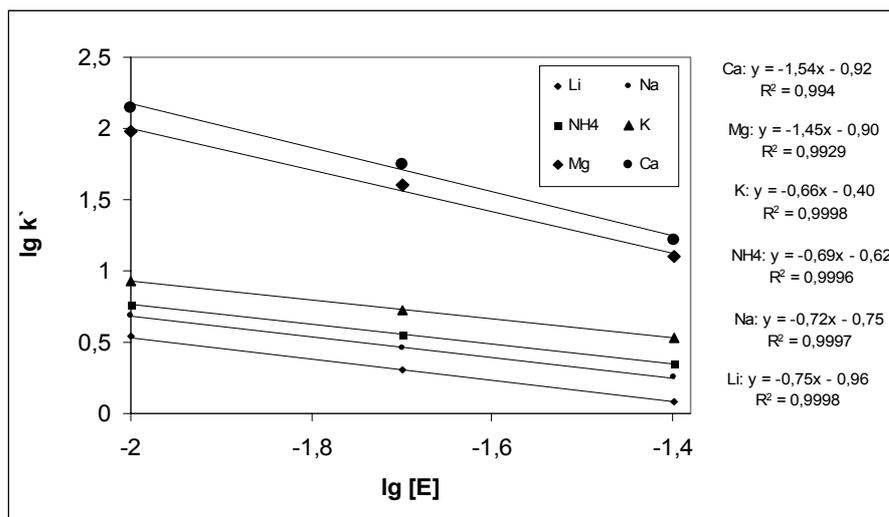


Abbildung 5-66: Abhängigkeit der Retention der Standard-Kationen von der Eluentenkonzentration bei Säule G11

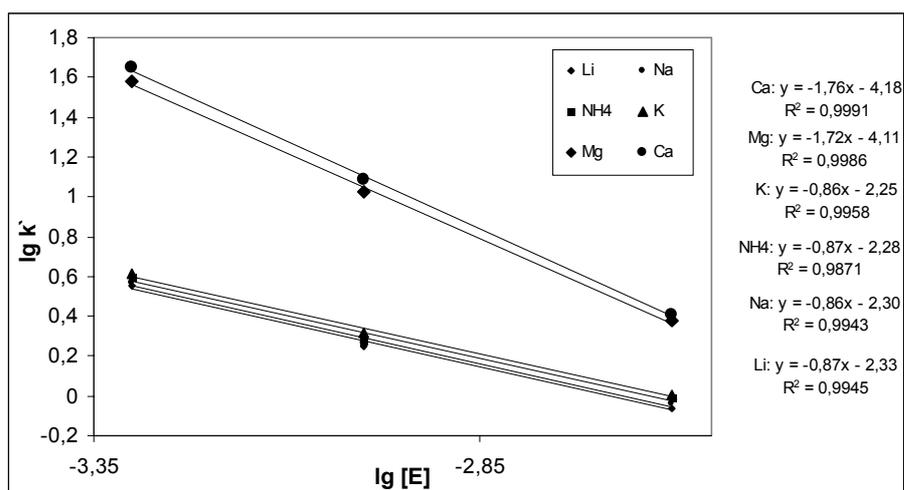


Abbildung 5-67: Abhängigkeit der Retention der Standard-Kationen von der Eluentenkonzentration bei Säule G19

Da alle Korrelationskoeffizienten der Regressionsgeraden nur unwesentlich von eins abweichen, kann das Retentionsmodell der gleichionischen Verdrängung als gültig angesehen werden. Weitere Trennmechanismen, wie z.B. Adsorption oder Größenausschluss sind daher von untergeordneter Bedeutung.

Gemäß Gleichung 2-31 sollen die Steigungen der Regressionsgeraden $-x/y$ betragen. Der Wert für y beträgt $+1$, da mit einer Protonensäure eluiert wird.

Bei Betrachtung der Gleichungen der Regressionsgeraden fallen die deutlich von den theoretischen Werten -1 bzw. -2 abweichenden Steigungen auf, die Abweichungen sind aber keineswegs bei allen getesteten Säulen identisch:

- Untereinander vergleichbare Werte von ca. $-0,85$ für die monovalenten Ionen und $-1,7$ für die divalenten Ionen zeigen nur die Säulen G3 und G19, dies ist erstaunlich, da sich diese Säulen in etlichen Parametern unterscheiden. Sie basieren auf unterschiedlichen Ausgangspolymertypen (DVB4 vs. B-E1-Harz), unterscheiden sich im 2. Monomer zusätzlich zum Maleinsäureanhydrid (Methacrylsäure vs. Vinylacetat), in den Konzentrationen der Monomere und erheblich in der Kapazität (176 vs. $67\mu\text{mol/Säule}$). Zumindest das Verhältnis der Steigungen weist bei diesen Säulen den Idealwert von $2,0$ auf.
- Die Säule G5 unterscheidet sich von der Säule G3 lediglich durch die Art der Reaktionsführung (3-fach-Graft vs. 1-fach-Graft mit hoher Monomerkonzentration). Sie weist für die monovalenten Ionen mit $-0,96$ fast den theoretischen Wert auf, besitzt aber für die divalenten Ionen einen ähnlichen Wert wie die beiden vorstehend genannten Säulen. Daraus ergibt sich ein „krummes“ Verhältnis der Steigungen von $1,8$.
- Die stärksten Abweichungen von den theoretischen Werten -1 bzw. -2 weist die Säule G11 auf. Die Werte für die Steigungen der mono- bzw. divalenten Ionen betragen hier im Mittel $-0,71$ bzw. $-1,50$, das Verhältnis liegt mit $2,1$ sogar über dem Idealwert von $2,0$. Vergleicht man diese Säule beispielsweise mit der Säule G3, so unterscheiden sich diese vor allem in den verwendeten Monomeren (Itaconsäure + Allylessigsäure vs. Maleinsäureanhydrid + Methacrylsäure) und dem Reaktionsmedium (Wasser vs. Dioxan).

In der Literatur werden die Abweichungen von den theoretischen Werten -1 bzw. -2 mit den Aktivitäten der Analytionen in der mobilen und stationären Phase begründet [14]. Diese mußten bei der Ableitung der Gleichung 2-30 vernachlässigt werden, da sie in der stationären Phase nicht bestimmbar sind. Die von den theoretischen x -Werten abweichenden Werte werden dann allgemein als Effektivladungen der Analytionen bezeichnet.

Auch eine Krümmung der Regressionsfunktion muß nicht zwangsläufig eine Abweichung vom Retentionsmodell bedeuten. Bei schwachen Säuren oder bei Überstreichen eines großen Konzentrationsbereiches kann sich die Aktivität des Eluentions ebenfalls verändern. Dies kann bei Kenntnis des pK_S -Wertes in der Abszisse berücksichtigt werden.

Aktivitätskoeffizienten werden mit steigender Konzentration bzw. Ionenstärke grundsätzlich kleiner, dies ist der Grund für die vergleichsweise großen Abweichungen der Säule G11: Da hier mit höheren Eluentenkonzentrationen (10 bis 40mmol/l) als bei den anderen Säulen gearbeitet werden mußte, macht sich die Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten stärker bemerkbar. Berücksichtigt man diesen Sachverhalt auch beim Vergleich der Säulen G3 und G19, so ist deren Übereinstimmung bei den Effektivladungen eher als zufällig zu betrachten, da bei der Säule G19 mit deutlich schwächeren Eluenten gearbeitet wurde als bei der Säule G3 (0,5 bis 2,5 vs. 5 bis 20mmol/l). Daher kann nicht ausgeschlossen werden, daß die oben genannten Unterschiede dieser Säulen ebenfalls Einfluß auf die Effektivladungen der Analytionen haben.

Wie aus dem Vergleich der Säulen G3 und G5 klar hervorgeht, werden bei verschiedenen Säulen unterschiedliche Effektivladungen für die selben Analytionen beobachtet, selbst wenn identische Eluentkonzentrationen verwendet werden. Der Unterschied ist hier zwar nur bei den monovalenten Ionen signifikant, da sich die Säulen G5 und G3 aber lediglich in der Art der Reaktionsführung bei der Herstellung unterscheiden, ist die Ursache hierfür nicht eindeutig zuzuordnen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer stationären Phase für die simultane Bestimmung von Ammonium, sowie der Alkali- und Erdalkalimetalle. Dies ist eine Aufgabenstellung, die in Routinelaboratorien sehr häufig vorkommt, für den Anwender sind neben der Langzeitstabilität der Trennsäulen dabei folgende Anforderungen von besonderer Bedeutung:

- Zeitbedarf der Analyse, d.h. der Retentionsunterschied zwischen mono- und divalenten Kationen darf nicht zu groß sein.
- Nachweisbarkeit von wenig Ammonium neben einem großen Natrium-Überschuß.

Als zusätzliches Kriterium für den Syntheseweg dieses Austauschermaterials soll ein geringer Aufwand hinsichtlich Reaktionsschritten und Spezialchemikalien erfüllt werden. Wie in Kapitel 4.2.1 erläutert wurde, führen Reaktionen an Polymeren immer zu uneinheitlichen Produkten, da nicht umgesetzte Edukte und Nebenprodukte nicht abgetrennt werden können, da sie Bestandteil des selben Makromoleküls sind. Deshalb können hier keine vielstufigen Synthesen angewendet werden. Spezialchemikalien weisen häufig die Nachteile hoher Preis, begrenzte Verfügbarkeit, sowie schwankende Produktqualität auf.

Als Ausgangsmaterialien kommen nur hochquervernetzte Kunstharze in Frage, an welche die funktionellen Gruppen kovalent gebunden werden müssen, weil pelliculare Materialien und solche auf Kieselgelbasis erheblichen Einschränkungen hinsichtlich pH-Wert und Ionenstärke der Proben- und Eluentenzusammensetzung unterliegen. Der hohe Quervernetzungsgrad, der Voraussetzung für den Einsatz als Packungsmaterial in der HPLC ist, führt zu erheblichen Problemen bei den Umsatzraten der Synthesen, da aufgrund sterischer Hinderung ein großer Teil der Oberfläche des Ausgangspolymers für die Reagenzien nicht erreichbar ist.

An Ausgangspolymeren standen reine Divinylbenzol-Harze, Glycidylmethacrylat-Divinylbenzol-Harze, sowie Butandioldiacrylat-Ethandioldimethacrylat-Harze zur Verfügung, die vorliegenden Daten zu diesen Harzen können Kapitel 5.2 entnommen werden. Diese Polymere unterscheiden sich stark sowohl hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften als auch ihres Entwicklungsstandes. Divinylbenzol-Harze werden bereits seit Jahrzehnten für chromatographische Zwecke eingesetzt, während die Butandioldiacrylat-Ethandioldimethacrylat-Harze eine noch sehr junge Entwicklung darstellen, die Glycidylmethacrylat-Divinylbenzol-Harze nehmen eine Zwischenstellung ein.

An diesen Ausgangspolymeren sollen nun geeignete Austauschgruppen kovalent gebunden werden. In die engere Auswahl kommen nur die Carbonsäuregruppe und phosphorhaltige Gruppen, da die stark saure Sulfonsäuregruppe zu große Affinitätsunterschiede zwischen mono- und divalenten Ionen zeigt. Die Carbonsäuregruppe hat sich bei anderen Ausgangsmaterialien bereits für das genannte Trennproblem als geeignet erwiesen, daher wurde in dieser Arbeit überwiegend nach Synthesestrategien gesucht, die das Einführen dieser Gruppe zum Ziel hatten. Zusätzlich wurden Phosphorsäureaustauscher synthetisiert, da diese ausgehend von der Glycidylmethacrylat-Gruppe einfach herzustellen und ihre Eigenschaften bezüglich dieses Trennproblems noch unbekannt sind.

Die Entwicklung der Synthesewege für die Kationenaustauscher ging von unterschiedlichen Ansatzpunkten aus. Zum einen wurden klassische organische Reaktionen polymeranalog auf die Ausgangsharze angewandt, zum anderen wurde die radikalische Graft-Copolymerisation eingesetzt.

Die Art der verwendeten Ausgangspolymeren hatte großen Einfluß auf die Umsätze der polymeranalogenen Reaktionen, eingesetzt wurden ein Divinylbenzol-Harz, sowie Glycidylmethacrylat-Divinylbenzol-Harze mit unterschiedlichen Glycidylmethacrylat-Anteilen. Dieser Einfluß führte aber zu entgegengesetzten Effekten, je nach dem, welche Region des Polymers von den Reagenzien angegriffen wird. Bei der Friedel-Crafts-Acylierung und den Oxidationen führt der Übergang von reinen Divinylbenzol-Harzen zu Glycidylmethacrylat-Divinylbenzol-Harzen mit steigendem Glycidylmethacrylat-Anteil zu einem Rückgang der erzielten Kapazitäten. Dies ist darin begründet, daß diese Reaktionen die Benzolringe, bzw. (ungesättigten) Seitenketten als Anknüpfungspunkte haben, welche bei der Substitution von Divinylbenzol durch Glycidylmethacrylat zahlenmäßig abnehmen. Bei der Umsetzung mit Phosphorsäure dagegen führt der genannte Übergang zu einer drastischen Kapazitätzunahme, da diese Reaktion gerade die Glycidylmethacrylat-Gruppierung als reaktive Region benötigt.

Die Kapazitäten der durch Friedel-Crafts-Acylierung und Oxidation dargestellten Carbonsäureaustauscher liegen im Bereich von 40 bis 140 $\mu\text{mol}/\text{Säule}$. Schwach saure Austauschgruppen liegen in Abhängigkeit vom pH-Wert des eingesetzten Eluenten nur zu einem Bruchteil in dissoziierter Form vor, daher sind die Kapazitäten dieser Materialien als zu gering zu bewerten.

Alle Trennsäulen auf der Basis von Carbonsäureaustauschern, die per Friedel-Crafts-Acylierung hergestellt wurden, zeigen zu große Selektivitätsunterschiede zwischen den mono- und divalenten Kationen sowie schlechte chromatographische Effizienzen.

Die Trennsäulen auf der Basis von Carbonsäureaustauschern, die durch Oxidation der Seitenketten in Benzylstellung hergestellt wurden, zeigen im wesentlichen ähnlich schlechte chromatographische Eigenschaften, wie die durch Friedel-Crafts-Acylierung hergestellten. Ein interessanter Unterschied ist die Elution von Ammonium nach Kalium. Bei allen anderen Austauschermaterialien mit Carbonsäuregruppen eluiert das Ammonium sehr dicht nach dem Natrium, mit etwas mehr Abstand folgt dann das Kalium. Die hier beobachtete, umgekehrte Elutionsreihenfolge ist sehr günstig für die Bestimmung von wenig Ammonium neben einem großen Natrium-Überschuß.

Eine sehr ungewöhnliche Selektivität bezüglich der monovalenten Kationen zeigen auch die Phosphorsäureaustauscher, die Elutionsreihenfolge lautet hier Natrium, Lithium, Kalium und Ammonium. Dies führt zu einem sehr großen Abstand zwischen Natrium und Ammonium, was aus der genannten analytischen Anforderung sehr günstig ist.

Die Phosphorsäureaustauscher stellen den „Spitzenreiter“ hinsichtlich erzielter Kapazität. Mit dem vergleichsweise wenig quervernetzten GMA75-Polymer, welches einen hohen Anteil an Glycidylmethacrylat-Gruppen enthält, konnte eine Kapazität von 600 $\mu\text{mol}/\text{Säule}$ erreicht werden. Bei einem Material hoher Kapazität kann die Eluentenkonzentration sehr hoch gewählt werden, ohne das die monovalenten Ionen im Totvolumen eluieren. Da die Retention höhergeladener Ionen von Konzentrationsänderungen des Eluenten ihrer Ladung entsprechend stärker beeinflusst wird, sollte auf diese Weise der auch bei den Phosphorsäureaustauschern beobachtete große Retentionsunterschied zwischen den mono- und divalenten Kationen verringert werden können. Dies funktioniert mit Einschränkungen mit dem Magnesium, das Calcium zeigt sogar unter diesen Bedingungen eine sehr starke Affinität zur Phosphorsäuregruppe.

Aus den vorstehenden Absätzen kann entnommen werden, daß es mit dem Syntheseansatz der polymeranalogen organischen Reaktionen nicht gelungen ist, Austauschermaterialien zu synthetisieren, die das eingangs genannte Trennproblem auch nur annähernd zu lösen vermögen. Sie zeigen zwar zum Teil sehr interessante Selektivitätsunterschiede hinsichtlich der monovalenten Kationen, die insgesamt schlechten Effizienzen der Trennsäulen und die großen Selektivitätsunterschiede zwischen den mono- und divalenten Ionen machen diese Vorteile aber wieder zunichte.

Besser sieht dies mit dem zweiten Syntheseansatz, der Graft-Copolymerisation aus, auf diesem Wege konnten Kationenaustauscher erzeugt werden, die kommerziell erhältlichen Materialien bereits sehr nahe kommen.

Als Ausgangspolymere wurden hier verschiedene Divinylbenzol- und Butandioldiacrylat-Ethandioldimethacrylat-Harze verwendet. Die physikalischen Eigenschaften dieser Harze hatten großen Einfluß sowohl auf die erzielten Kapazitäten, als auch auf die chromatographischen Eigenschaften.

Bei den Butandioldiacrylat-Ethandioldimethacrylat-Harzen läßt sich die erreichte Kapazität mit dem Porenvolumenanteil der Poren korrelieren, die kleiner als 20nm sind. Je größer Poren sind, desto kleiner ist deren Oberflächen / Volumen-Verhältnis, Poren mit einem Durchmesser deutlich größer als 20nm scheinen daher an der Reaktion keinen bedeutenden Anteil mehr zu haben. Die Divinylbenzol-Harze zeigen den selben Trend, aufgrund einer zu geringen Anzahl an Datenpunkten kann dies aber nicht endgültig beurteilt werden.

Die chromatographischen Eigenschaften der Trennsäulen auf Butandioldiacrylat-Ethandioldimethacrylat-Basis sind ungenügend sowohl hinsichtlich der Effizienzen der einzelnen Signale als auch bezüglich der Affinitätsunterschiede zwischen den Analytationen. Sie unterscheiden sich innerhalb dieser Gruppe nicht wesentlich, positiv fallen die B-E2- und B-E3-Materialien auf, die zumindest für die monovalenten Kationen deutlich bessere Effizienzen zeigen. Die Selektivitätskoeffizienten der Ionen mit gleicher Ladung betragen maximal 1,2, zwischen den mono- und divalenten Kationen bewegt er sich im Intervall von 5 bis 9. Die schlechten Effizienzen dieser Trennsäulen können auf die unregelmäßige Oberflächenmorphologie der Partikel der Ausgangspolymere zurückgeführt werden, diesbezüglich gibt es noch Entwicklungsbedarf bei der Ausgangspolymersynthese.

Die Butandioldiacrylat-Ethandioldimethacrylat-Trennsäulen haben aber auch Vorteile gegenüber denen auf Divinylbenzol-Basis. Aufgrund der Abwesenheit von aromatischen Ringen kann bei ihnen der von den Kieselgelaustauschern bekannte Weinsäure/Pyridin-2,6-dicarbonsäure-Eluent eingesetzt werden. Die Pyridin-2,6-dicarbonsäure ist ein guter Komplexbildner für das Calcium-Ion und kann somit dessen Retention an der stationären Phase deutlich vermindern. Dies führt zu einer Umkehr der Elutionsreihenfolge von Magnesium und Calcium und somit zu gleichmäßigeren Selektivitätsunterschieden zwischen Kalium, Calcium und Magnesium.

Die chromatographischen Eigenschaften der Trennsäulen auf Divinylbenzol-Basis sind stark von dem jeweils verwendeten Ausgangspolymer abhängig, besonders erwähnenswert sind die Materialien, die auf den DVB3- und DVB4-Harzen basieren: Bereits die Trennsäulen, die unter jenen noch nicht optimierten Synthesebedingungen hergestellt wurden, die dem Vergleich der Ausgangsmaterialien dienen, besitzen eine durchschnittliche Kapazität, zeigen gute chromatographische Effizienzen für die monovalenten Kationen und befriedigende für die divalenten Kationen. Zu verbessern sind neben den Effizienzen der divalenten Kationen vor allem die Auflösung von Natrium und Ammonium, sowie der zu große Retentionsunterschied zwischen den mono- und divalenten Ionen.

Daher wurde unter Verwendung des DVB4-Ausgangsharzes eine größere Anzahl an Graft-Copolymerisationen durchgeführt, bei denen sowohl die eingesetzten Monomere als auch die Synthesebedingungen variiert wurden.

Die Variation der Monomere hat erheblichen Einfluß auf die erzielte Kapazität, sie bewegt sich im Bereich von 80 bis 160 $\mu\text{mol}/\text{Säule}$, wobei diese Abhängigkeit mit Einschränkungen zu betrachten ist, da teilweise noch andere Syntheseparameter, wie z.B. das Reaktionsmedium, angepaßt werden mußten. Der beobachtete Einfluß der Monomerzusammensetzung auf die Grafrate steht in Einklang mit dem halbempirischen Q-e-Schema nach Alfrey und Price. Die höchste Grafrate sollte bei alternierender Copolymerisation stattfinden, dies ist der Fall bei möglichst geringen Unterschieden der Q-Werte und großen Differenzen der e-Werte der beteiligten Monomere, wobei auch das Styrol als Repräsentant des ungesättigten Ausgangspolymers mit berücksichtigt werden muß. Neben den Parametern des Q-e-Schemas müssen noch sterische Effekte berücksichtigt werden und die Tatsache, mit wie vielen Carbonsäuregruppen ein eingebautes Monomer zur Kapazität der Trennsäule beiträgt. Bezieht man diese Dinge mit ein, so sind fast alle erzielten Kapazitäten nachvollziehbar, lediglich die mit dem Monomerenpaar Itaconsäure/Methacrylsäure erzielte geringe Kapazität bleibt rätselhaft.

Die Abhängigkeit der chromatographischen Eigenschaften von den verwendeten Monomeren ist weitaus geringer als jene von den verwendeten Grundgerüsten. Die Effizienzen und die Selektivitätsunterschiede zwischen den jeweils gleichgeladenen Ionen bewegen sich in einem relativ schmalen Intervall, lediglich die Selektivitätsunterschiede zwischen den mono- und divalenten Kationen variieren deutlich. Vor allem die Säulen, bei denen Itaconsäure bei der Herstellung beteiligt war, zeigen deutlich größere Unterschiede als jene mit Maleinsäureanhydrid als Monomer, die besten Trennsäulen wurden mit dem Monomerenpaar Maleinsäureanhydrid / Methacrylsäure hergestellt.

Neben der Monomerzusammensetzung wurde auch die Art der Reaktionsführung verändert. Bei der Standard-Reaktionsführung wurde in homogener Phase (abgesehen von der Tatsache, daß das Ausgangspolymer suspendiert vorliegt) je ein Quell- und Graftschritt mit gleichbleibender, relativ niedriger Monomerkonzentration durchgeführt. Um die Kapazität der Trennsäulen zu erhöhen und ihre chromatographischen Eigenschaften zu verbessern, wurden unterschiedliche Modifikationen der Reaktionsführung unter Verwendung des Monomerenpaares Maleinsäureanhydrid / Methacrylsäure vorgenommen:

- Erhöhung der Monomerkonzentration und Durchführung des Graftschrittes in Emulsion,
- Erhöhung der Monomerkonzentration während des Quellschrittes und Herabsetzung derselben während des Graftschrittes,
- Durchführung mehrerer Quell- und Graftschritte.

Da eine Erhöhung der Monomerkonzentration ohne weitere Maßnahmen während des Graftschrittes zu einem „Zusammenbacken“ der Ausgangspolymerpartikel führt, sind bei den beiden erstgenannten Modifikationen weitere Änderungen vorgenommen worden, um dieses zu verhindern.

Die Durchführung des Graftschrittes in Emulsion führte zu weitreichenden Änderungen der Synthesebedingungen: Das Standardlösungsmittel 1,4-Dioxan ist mit Wasser mischbar, daher wurde auf Toluol ausgewichen, die Emulsion erzeugt neben der ohnehin vorhandenen Phasengrenze Polymerpartikel - organisches Lösungsmittel die zusätzliche Phasengrenze organisches Lösungsmittel - Wasser. Die eingesetzten Monomere sind zudem in beträchtlichen Maße wasserlöslich. Diese Vielzahl neuer Einflußgrößen führte gegenüber der Standard-Reaktionsführung sogar zu einer Abnahme der erzielten Kapazität und deutlich schlechteren chromatographischen Eigenschaften. Daher wurde darauf verzichtet, dieses sehr komplexe System zu optimieren.

Eine einfache Möglichkeit ohne zusätzliche Veränderung der Synthesebedingungen die Monomerkonzentration zu erhöhen und dennoch das Verkleben der Polymerpartikel während des Graftschrittes zu verhindern, besteht in der Verdünnung des Reaktionsgemisches direkt vor dem Graftschritt. Daß dieses funktioniert, liegt an einer Besonderheit von Reaktionen an Polymeren, die in der Regel Nachteile mit sich bringt: Edukte müssen vor der eigentlichen Reaktion in das Porensystem des Ausgangspolymers hinein diffundieren, Nebenprodukte müssen anschließend wieder heraus diffundieren.

Diese geschwindigkeitsbestimmende Diffusion ermöglicht es, nach dem Quellschritt die Umgebungslösung verdünnen zu können, ohne sofort die Monomerkonzentration innerhalb der Poren herabzusetzen. Diese Modifikation der Reaktionsführung bewirkte eine deutliche Steigerung der Kapazität gegenüber der Standard-Reaktionsführung von 136 $\mu\text{mol}/\text{Säule}$ (Säule G1) auf 176 $\mu\text{mol}/\text{Säule}$ (Säule G3).

Die Durchführung mehrerer Quell- und Graftschritte ohne weitere Veränderungen erhöht zwar erheblich den Synthesaufwand, hat aber zu einer noch stärkeren Steigerung der Kapazität geführt, sie stieg von 136 $\mu\text{mol}/\text{Säule}$ bei einem auf 217 $\mu\text{mol}/\text{Säule}$ bei drei Quell- und Graftschritten (Säule G5).

Die chromatographischen Eigenschaften der mit den beiden letztgenannten Modifikationen hergestellten Säulen sind deutlich besser als jene der Standard-Reaktionsführung. Bei der durch dreifaches Graften hergestellten Säule G5 haben sich die Effizienzen der Peaks der monovalenten Kationen von durchschnittlich 2000 auf 2700 theoretischen Böden pro Säule deutlich verbessert. Der Selektivitätsunterschied zwischen den mono- und divalenten Ionen blieb zwar bei gleicher Eluentenkonzentration praktisch unverändert, durch die höhere Kapazität der Säule und den besseren Effizienzen der monovalenten Kationen kann aber die Stärke des Eluenten erhöht werden, ohne sie ins Totvolumen zu schieben und deren Auflösung wesentlich zu verringern. Dadurch läßt sich der Selektivitätsunterschied zwischen den mono- und divalenten Ionen auf ähnliche Werte wie zwischen den gleichgeladenen Ionen reduzieren, eine Basislinientrennung der 6 Standard-Kationen ist innerhalb von 10 Minuten realisierbar.

Die durch Erhöhung der Monomerkonzentration während des Quellschrittes und Herabsetzung derselben während des Graftschrittes hergestellte Säule G3 besitzt etwas schlechtere Effizienzen hinsichtlich der monovalenten Ionen als die Säule G5, die Effizienzen der divalenten Ionen sind dagegen besser. Insgesamt besitzt sie eine vergleichbare chromatographische Leistungsfähigkeit wie die Säule G5, lediglich die Auflösung zwischen Natrium und Ammonium ist etwas geringer.

Es kann festgestellt werden, daß beide Modifikationen der Reaktionsführung die Herstellung von Trennsäulen ermöglichen, die für die anspruchsvolle Routinefragestellung der simultanen Bestimmung von Ammonium, sowie der Alkali- und Erdalkalimetalle geeignet sind.

Mit der Säule G5 wurde eine größere Anzahl von Messungen mit verschiedenen Eluenten über einen Zeitraum von etwa zwei Jahren durchgeführt, danach wurde die Charakterisierung dieser Säule wiederholt. Es konnten anhand der REM-Aufnahmen keine mechanischen Schäden am Packungsmaterial festgestellt werden. Die chromatographischen Eigenschaften verschlechterten sich leicht hinsichtlich der Effizienzen der monovalenten Kationen und des Selektivitätsunterschiedes zwischen den mono- und divalenten Ionen, die Effizienzen und die Asymmetrie-Werte der divalenten Ionen haben sich dagegen sogar deutlich verbessert.

Die Einsatzfähigkeit dieser Säule ist also auch nach längerem Gebrauch noch uneingeschränkt gegeben.

Mit einer größeren Anzahl von Säulen wurde überprüft, ob das Retentionsmodell der gleichionischen Verdrängung für die hergestellten Trennsäulen Gültigkeit zutrifft, oder ob neben dem Ionenaustauschprozeß noch andere Wechselwirkungen zwischen den Austauschermaterialien und den Analytionen von Bedeutung sind. Dafür wurden sehr unterschiedliche Säulen ausgewählt. Neben den bereits beschriebenen Säulen G3 und G5 wurden noch die Säulen G11 und G19 verwendet, da die Säule G11 mit den Monomeren Itaconsäure und Allylessigsäure hergestellt wurde, diese Säule zeigt eine ungewöhnlich starke Retention gegenüber allen Analytionen. Die Säule G19 wurde ausgewählt, da sie auf einem Butandioldiacrylat-Ethandioldimethacrylat-Grundgerüst basiert und ein eventueller Einfluß dieses Ausgangspolymerstyps herausgefunden sollte.

Bei allen getesteten Säulen wurde für alle Analytionen ein linearer Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Kapazitätsfaktoren und dem Logarithmus der Eluentenkonzentration bestätigt, die Korrelationskoeffizienten der Regressionsgeraden lagen alle über 0,98, die meisten sogar über 0,99. Neben dem Ionenaustausch sind also keine weiteren Wechselwirkungen, wie z.B. die Adsorption, von Bedeutung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein einfach durchzuführender Syntheseweg entwickelt, der noch dazu mit geringem Chemikalienaufwand die Herstellung von Kationenaustauschern für die Ionenchromatographie ermöglicht. Die daraus hergestellten Trennsäulen sind optimiert für die simultane Bestimmung von Ammonium, sowie der Alkali- und Erdalkalimetalle im Routineeinsatz, die benötigte Meßzeit beträgt unter 10 Minuten. Zu Verbessern ist im wesentlichen nur noch die Nachweisbarkeit von wenig Ammonium neben einem großen Natrium-Überschuß.

Die besten Synthesergebnisse wurden mit den ausgereiften Divinylbenzol-Harzen als Ausgangspolymer erzielt. Prinzipiell läßt sich die Graft-Copolymerisation aber auf alle hochquervernetzten Grundgerüste anwenden, da der Anknüpfungspunkt der Reaktion restliche ungesättigte Seitenketten sind, die bei allen hochquervernetzten Materialien in großer Anzahl vorhanden sind.

Die zur Verfügung stehenden Butandioldiacrylat-Ethandioldimethacrylat-Harze erfüllen diese Voraussetzung, da beide Monomerbausteine quervernetzende Eigenschaften haben. Im Vergleich zu den Divinylbenzol-Harzen wurden hier zwar geringere Kapazitäten erzielt und die chromatographischen Eigenschaften sind deutlich schlechter, es ist aber davon auszugehen, daß diese Materialien noch ein erhebliches Entwicklungspotential besitzen. Wie den REM-Aufnahmen in Kapitel 5.2.3 entnommen werden kann, ist die Oberflächenmorphologie der Butandioldiacrylat-Ethandioldimethacrylat-Harze noch nicht als optimal zu bezeichnen. Die Herstellungsbedingungen dieser Polymere müssen daher für den Einsatz als Packungsmaterialien in der HPLC noch verbessert werden.

Wendet man auf diese verbesserten Materialien dann die optimierten Reaktionsführungen der Graft-Copolymerisation mit drei Quell- und Graftschritten bzw. mit sehr hoher Monomerkonzentration während des Quellschrittes an, so sollten sich auch auf Basis der Butandioldiacrylat-Ethandioldimethacrylat-Harze Kationenaustauscher mit höherer Kapazität herstellen lassen, die für die simultane Bestimmung von Ammonium, sowie der Alkali- und Erdalkalimetalle geeignet sind.

Da bei diesen Materialien der Weinsäure-2,6-Pyridindicarbonsäure-Eluent eingesetzt werden kann, ist es denkbar, für die Graft-Copolymerisation Itaconsäure als Monomer, ggf. in Kombination mit Allylessigsäure einzusetzen. Die entsprechende Säule G11 zeigt eine im Verhältnis zur Kapazität ungewöhnlich starke Retention, dies kann bei Materialien auf Butandioldiacrylat-Ethandioldimethacrylat-Basis durch den Komplexbildner 2,6-Pyridindicarbonsäure im Eluenten für die divalenten Ionen ausgeglichen werden, so daß auf diese Weise der Selektivitätsunterschied zwischen den mono- und divalenten Kationen verringert werden kann. Diese Synthesevariante hat zudem den Vorteil, fast ohne organische Lösemittel auszukommen.

7 Anhang

7.1 Verwendete Geräte

Präparative Arbeiten:

- Umwälzthermostat N 2-B (Haake, Karlsruhe)
- 250 ml Dreihals-Rundkolben mit integriertem Heiz-/Kühlmantel (Sonderanfertigung)
- div. Standard-Laborgeräte

Sedimentieren:

- Ultraschallbad RK 512 H (Sonorex, Bandelin)
- Sedimentierrohr, Sonderanfertigung (einseitig verschlossenes Glasrohr, ID 2 cm, 110 ml)

Packen:

- HPLC-Pump 64 (Knauer, Berlin)
- Modell 5011 Niederdruckventil zur Wahl der mobilen Phase (Supelco, Deisenhofen)
- Ultraschallbad RK 512 H (Sonorex, Bandelin)
- Präparative HPLC-Säule (Knauer, Berlin) als Slurry-Vorratsbehälter, versehen mit Übergängen für Säulenkörper und Pumpenkapillare (Sonderanfertigung)
- Säulenkörper 125 mm x 4 mm ID aus PEEK (Metrohm, Herisau, Schweiz)
- Säulenkörper 40 mm x 4 mm ID aus PEEK als Nachsäule (Sonderanfertigung)

Kapazitätsbestimmungen:

- HPLC-Pump 64 (Knauer, Berlin)
- Modell 5011 Niederdruckventil zur Wahl der mobilen Phase (Supelco, Deisenhofen)
- Potentiograph E 536 (Metrohm, Herisau, Schweiz)
- 665 Dosimat (Metrohm, Herisau, Schweiz)
- Rührstand E 649 (Metrohm, Herisau, Schweiz)

HPLC-Apparatur:

- 709 IC Pump mit Pulsdämpfer (Metrohm, Herisau, Schweiz)
- 733 IC Separation Center mit elektrisch betriebenen 6-Wege-Injektionsventil (Metrohm, Herisau, Schweiz)
- 732 IC Detektor (Leitfähigkeitsdetektor, Metrohm, Herisau, Schweiz)
- PC-Schnittstellenkarte m732b1 (Metrohm, Herisau, Schweiz)
- IBM-kompatibler PentiumI PC
- Software: IC-Metrodata 1.44 für Windows 95 (Metrohm, Herisau, Schweiz)

7.2 Verwendete Chemikalien

Präparative Arbeiten:

- Aceton
- 2-Propanol
- Methanol
- Tetrabutylammoniumhydroxid, 40% in Wasser, puriss. p.a. (Fluka, Buchs, Schweiz)

Verwendete Ausgangspolymere siehe Kapitel 5.2.

Friedel-Crafts-Acylierung:

- Bernsteinsäuredichlorid (Fluka, Buchs, Schweiz)
- Dichlormethan, p.a., getrocknet über Molsieb (Riedel-de Haën, Seelze)
- Trifluormethansulfonsäure (3M Industrial Chemical Products, St. Paul, U.S.A)

Oxidation der Seitenketten:

- Kaliumpermanganat, purum p.a. (Fluka, Buchs, Schweiz)
- Salpetersäure, 65%, puriss. p.a. (Fluka, Buchs, Schweiz)

Umsetzung mit Phosphorsäure:

- Ortho-Phosphorsäure, purum p.a. (Fluka, Buchs, Schweiz)

Graften:

- Allylessigsäure, purum (Fluka, Buchs, Schweiz)
- Ammoniumperoxodisulfat, puriss. p.a. (Fluka, Buchs, Schweiz)
- α,α' -Azoisobutyronitril, purum (Fluka, Buchs, Schweiz)
- Benzoylperoxid, mit ca. 25% H₂O angefeuchtet, purum (Fluka, Buchs, Schweiz)
- Dimethylformamid
- 1,4-Dioxan
- Essigsäurevinylester, purum (Fluka, Buchs, Schweiz)
- Itaconsäure, puriss. (Fluka, Buchs, Schweiz)
- Maleinsäureanhydrid, purum (Fluka, Buchs, Schweiz)
- Maleinsäuredimethylester, pract. (Fluka, Buchs, Schweiz)
- Methacrylsäure, purum (Fluka, Buchs, Schweiz)
- Natriumdodecylsulfat (Fluka, Buchs, Schweiz)
- Polybutadienmaleinsäureanhydrid (Fluka, Buchs, Schweiz)
- Toluol
- 2,4,4-Trimethyl-1-penten, purum (Fluka, Buchs, Schweiz)

Sedimentieren:

- Cyclohexanol, zur Synthese (Merck-Schuchardt, Hohenbrunn)

Packen:

- Natriumperchlorat Monohydrat, purum (Fluka, Buchs, Schweiz)

Kapazitätsbestimmung:

- Salzsäure, 37%, p.A. (Merck, Darmstadt)
- Natriumnitrat, p.A. (Riedel-de Haën, Seelze)
- Natronlauge-Maßlösung 0,05N (eigene Herstellung)

Standards:

- Lithiumchlorid, p.a. (Merck, Darmstadt)
- Natriumchlorid, suprapur (Merck, Darmstadt)
- Kaliumchlorid, suprapur (Merck, Darmstadt)
- Ammoniumchlorid, p.a. (Merck, Darmstadt)
- Magnesiumchlorid, Fixanal-Ampulle (Riedel-de Haën, Seelze)
- Calciumchlorid, Fixanal-Ampulle (Riedel-de Haën, Seelze)

Eluenten:

- Oxalsäure Dihydrat, BioChemica MicroSelect (Fluka, Buchs, Schweiz)
- Citronensäure (Riedel-de Haën, Seelze)
- Weinsäure, p.a. (Riedel-de Haën, Seelze)
- Pyridin-2,6-dicarbonsäure zur Synthese (Merck-Schuchardt, Hohenbrunn)

7.3 Arbeitsvorschriften

Die folgenden Arbeitsvorschriften sind bewußt allgemein gehalten, die jeweils fehlenden Angaben können den Datenblättern der Säulen in Anhang 7.4 entnommen werden.

7.3.1 Polymeranaloge Reaktionen

Vorschrift zur Durchführung der Friedel-Crafts-Acylierung [15, 30]:

2g trockenes Ausgangspolymer werden in einen trockenen 250ml Dreihals-Rundkolben mit integriertem Heiz-/Kühlmantel, Rückflußkühler mit Trockenrohr und Argonanschluß eingewogen und in 20ml Lösungsmittel durch Rühren mit einem Magnetrührer suspendiert. Dabei wird die Apparatur mit Argon gespült und auf 5°C abgekühlt. Danach werden erst 0,02mol Reagenz zugegeben und gelöst, dann 1g CF₃SO₃H zugefügt; nochmaliges Spülen der Apparatur mit Argon. Anschließend wird der Heizmantel auf die angegebene Reaktionstemperatur eingeregelt, bei Dichlormethan und 40°C wird 45°C eingestellt, damit die Reaktion unter leichtem Rückfluß abläuft. Nach der angegebenen Reaktionszeit wird wieder auf 5°C abgekühlt. Das Harz wird abgesaugt, mit ca. 100ml Dioxan, 300ml THF, 300ml 2mol/l HCl, 300ml Reinstwasser, 150ml 2-Propanol, 150ml Methanol, 100ml Aceton gewaschen und getrocknet.

Vorschrift zur Durchführung der Oxidation der Seitenketten mit Salpetersäure:

2g trockenes Ausgangspolymer werden in einen 250ml Rundkolben mit Rückflußkühler eingewogen und bei Raumtemperatur in 50ml 20%iger Salpetersäure, versetzt mit 1mmol TBAH, durch Rühren mit einem Magnetrührer suspendiert. Anschließend wird mit einem Ölbad auf die angegebene Reaktionstemperatur erhitzt. Nach der angegebenen Reaktionszeit wird wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Harz wird abgesaugt, mit ca. 300ml Reinstwasser, 150ml 2-Propanol, 150ml Methanol, 100ml Aceton gewaschen und getrocknet.

Vorschrift zur Durchführung der Oxidation der Seitenketten mit Kaliumpermanganat:

2g trockenes Ausgangspolymer werden in einen 250ml Rundkolben mit Rückflußkühler eingewogen und bei Raumtemperatur in 50ml Reinstwasser, versetzt mit 1mmol TBAH, durch Rühren mit einem Magnetrührer suspendiert. Anschließend werden 50mmol Kaliumpermanganat zugegeben mit einem Ölbad auf die angegebene Reaktionstemperatur erhitzt. Nach Verschwinden der Violett-färbung wird wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Harz wird abgesaugt und mit ca. 300ml Reinstwasser gewaschen.

Der entstandene Braunstein wird durch 20stündiges refluxieren des Harzes in 200ml 2mol/l HCl entfernt. Das Harz wird abgesaugt, mit ca. 300ml Reinstwasser, 150ml 2-Propanol, 150ml Methanol, 100ml Aceton gewaschen und getrocknet.

Vorschrift zur Durchführung der Umsetzung mit Phosphorsäure:

2g trockenes Ausgangspolymer werden in einen 250ml Rundkolben mit Rückflußkühler eingewogen und bei Raumtemperatur in 25ml 85%iger Phosphorsäure, ggf. versetzt mit 5mmol TBAH, durch Rühren mit einem Magnetrührer suspendiert. Anschließend wird mit einem Ölbad auf die angegebene Reaktionstemperatur erhitzt. Nach der angegebenen Reaktionszeit wird wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Harz wird abgesaugt, mit ca. 300ml Reinstwasser, 150ml 2-Propanol, 150ml Methanol, 100ml Aceton gewaschen und getrocknet.

7.3.2 Graften

Vorschrift zur Durchführung der Graftcopolymerisation in „homogener“ Phase:

Die angegebenen Stoffmengen an Radikalstarter und Monomer(en) werden in einen trockenen 250ml Dreihals-Rundkolben mit integriertem Heiz-/Kühlmantel, Rückflußkühler mit Argonballon eingewogen und im angegebenen Lösungsmittel gelöst. Anschließend werden 2g trockenes Ausgangspolymer zugegeben und durch Rühren mit einem Magnetrührer suspendiert, dabei wird die Apparatur mit Argon gespült. Nun wird die angegebene Zeit bei Raumtemperatur gerührt (Quellphase), danach wird der Heizmantel auf 80°C eingeregelt. Nach der angegebenen Reaktionszeit wird wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

Bei Maleinsäureanhydrid als Monomer: Das Harz wird abgesaugt und mit ca. 300ml Reinstwasser gewaschen. Das Anhydrid wird durch 20ständiges refluxieren des Harzes in 100ml 2mol/l HCl hydrolysiert, bei schlechter Benetzung wird etwas 1,4-Dioxan zugegeben.

Das Harz wird abgesaugt, mit ca. 300ml Reinstwasser, 150ml 2-Propanol, 150ml Methanol, 100ml Aceton gewaschen und getrocknet.

Vorschrift zur Durchführung der Graftcopolymerisation in Emulsion:

Die angegebenen Stoffmengen an Radikalstarter und Monomer(en) werden in einen trockenen 250ml Dreihals-Rundkolben mit integriertem Heiz-/Kühlmantel, Rückflußkühler mit Argonballon eingewogen und in Toluol gelöst. Anschließend werden 2g trockenes Ausgangspolymer zugegeben und durch Rühren mit einem Magnetrührer suspendiert, dabei wird die Apparatur mit Argon gespült. Nun wird die angegebene Zeit bei Raumtemperatur gerührt (Quellphase), danach wird eine Lösung von 2g Natriumdodecylsulfat in 80ml Reinstwasser zugegeben, nochmaliges Spülen der Apparatur mit Argon und ca. 10min

gerührt, bis sich eine homogene Emulsion gebildet hat. Nun wird der Heizmantel auf 80°C eingeregelt, nach der angegebenen Reaktionszeit wird weiteres Toluol zugefügt und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

Bei Maleinsäureanhydrid als Monomer: Das Harz wird abgesaugt und mit ca. 300ml Reinstwasser gewaschen. Das Anhydrid wird durch 20stündiges refluxieren des Harzes in 100ml 2mol/l HCl hydrolysiert, bei schlechter Benetzung wird etwas 1,4-Dioxan zugegeben.

Das Harz wird abgesaugt, mit ca. 300ml Reinstwasser, 150ml 2-Propanol, 150ml Methanol, 100ml Aceton gewaschen und getrocknet.

7.3.3 Herstellen der Trennsäulen

Sedimentieren des Rohmaterials:

Das Rohmaterial wird in 100ml Sedimentierlösung, bestehend aus Cyclohexanol und Methanol in unterschiedlichen Volumenanteilen, suspendiert. Dies geschieht durch einige Minuten Ultraschall unter gelegentlichem Umrühren. Anschließend wird in ein Sedimentierrohr gegossen und stehen gelassen, bis sich die großen Teilchen abgesetzt haben und die feinen noch in Schwebe sind. Dieser Vorgang sollte etwa 24 Stunden in Anspruch nehmen, entsprechend wird die Zusammensetzung der Sedimentierlösung gewählt. Anschließend wird abdekantiert, der Bodensatz abgesaugt und mit ca. 200ml Methanol und 100ml Aceton gewaschen. Diese Fraktion wurde zum Packen der Trennsäule verwendet. Die feinen Teilchen wurden analog gereinigt und für eventuelle spektroskopische Untersuchungen aufbewahrt.

Packen der Trennsäule:

Das sedimentierte Harz wird in 60ml Suspendierlösung (0,1mol/l NaClO₄) durch einige Minuten Ultraschall suspendiert, bei schlechter Benetzung wird etwas Aceton zugegeben. Dieser sogenannte Slurry wird umgehend luftblasenfrei in die Packapparatur gefüllt und die Trennsäule mit der Downfill-Methode bei einem konstantem Druck von 25MPa hergestellt. Dazu werden ca. 300ml der Suspendierlösung durch die Säule gepumpt.

7.3.4 Kapazitätsbestimmung

Die Kapazitätsbestimmung der Packungsmaterialien erfolgt im gepackten Zustand. Dazu muß die Säule erst mit Protonen beladen, neutral gewaschen und anschließend mit einer neutralen Lösung wieder eluiert werden. Diese Schritte werden wie folgt durchgeführt:

1. Beladen des Kationenaustauschers mit 60ml 0,2mol/l HCl-Lösung
2. Spülen mit 60ml Reinstwasser
3. Elution der Protonen mit 60ml 0,2mol/l NaNO₃-Lösung

Die Förderung der Lösungen erfolgte mit üblichen HPLC-Pumpen, die Flußrate betrug 1ml/min.

Die Menge an eluierten Protonen wurde durch potentiometrische Titration mit 0,05mol/l Natronlauge unter Verwendung eines Titroprozessors bestimmt.

7.4 Datenblätter zu den hergestellten Trennsäulen

In diesem Kapitel ist für jede Trennsäule ein Datenblatt enthalten. Es enthält folgende Informationen:

- Detaillierte Angaben zu den Synthesebedingungen in Ergänzung zu den in Kapitel 7.3.1 und 7.3.2 angeführten Arbeitsvorschriften.
- Die Kapazität der Trennsäule.
- Mindestens eine Tabelle zu den chromatographischen Eigenschaften der Säulen, bei guten Säulen sind Daten für mehrere Eluentkonzentrationen enthalten.
- Bis auf wenige Ausnahmen Chromatogramme von Multistandards zu den entsprechenden Tabellen, dabei wurden in den Beschriftungen folgende Bezeichnungen verwendet:
Multistandard A: 1mg/l Lithium, je 10mg/l Natrium, Ammonium, und Kalium
Multistandard B: 1mg/l Lithium, je 10mg/l Natrium, Ammonium, und Kalium, je 50mg/l Magnesium und Calcium
Multistandard C: 1mg/l Lithium, je 5mg/l Natrium und Ammonium, je 10mg/l Kalium, Magnesium und Calcium

Die Bedingungen der zugrunde liegenden Messungen waren:

- Eluent: Oxalsäure, Konzentration siehe Datenblatt bzw. Beschriftung,
- Fluß: 1ml/min, soweit in Tabelle nicht anders angegeben,
- Detektion: nicht suppressierte Leitfähigkeit.

7.4.1 Trennsäulen durch Friedel-Crafts-Acylierung

F1

Herstellung:

Ausgangsharz: DVB4
 Reagenz: Bernsteinsäuredichlorid
 Bedingungen: Dichlormethan, 40 °C, 19 h

Kapazität: 127 $\mu\text{mol/Säule}$

Tabelle 7-1: Chromatographische Daten der Säule F1

Eluent: 5 mmol Oxalsäure Flußrate: 0,5 ml/min
 $t_m = 2,17 \text{ min}$

Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	4,31	0,98			444	3548	2,59
Natrium	4,69	1,16	1,18	0,59	992	7939	1,79
Ammonium	5,19	1,39	1,20	0,88	891	7125	1,76
Kalium	5,68	1,62	1,16	0,75	760	6080	2,94
Magnesium	17,31	6,96	4,31	3,26	159	1275	3,02
Calcium	22,10	9,17	1,32	0,53	64	512	2,58

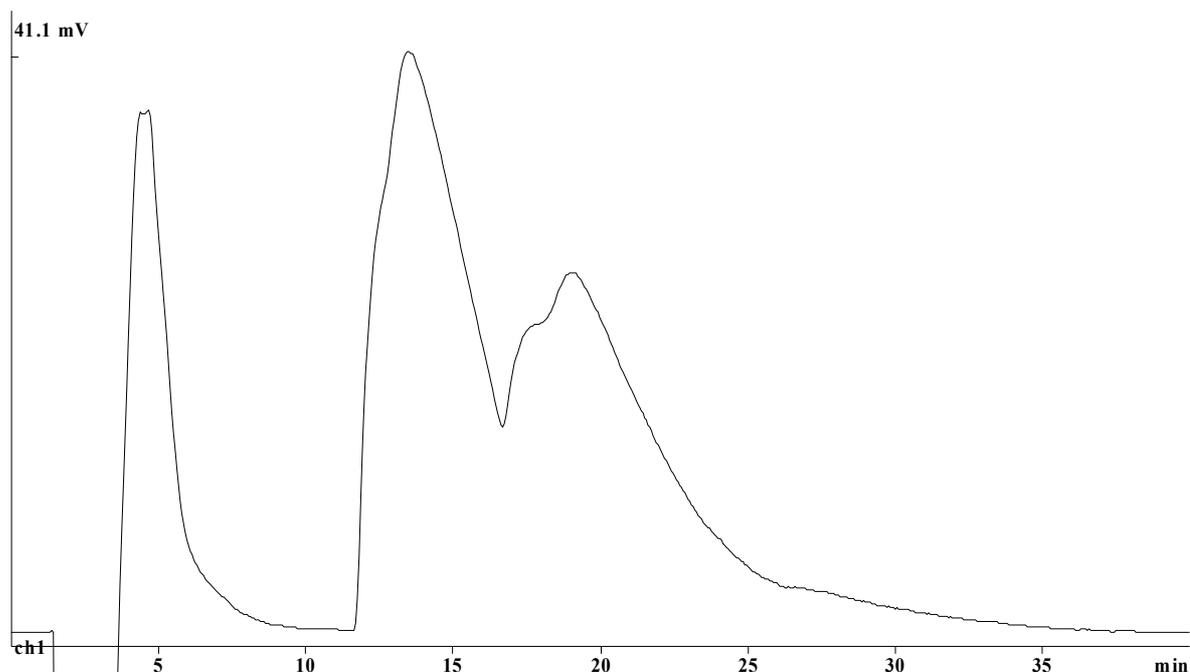


Abbildung 7-1: Chromatogramm der Säule F1, Multistandard B

F2

Herstellung:

Ausgangsharz:

GMA25

Reagenz:

Bernsteinsäuredichlorid

Bedingungen:

Dichlormethan, 40 °C, 19 h

Kapazität:

91 $\mu\text{mol/Säule}$

Tabelle 7-2: Chromatographische Daten der Säule F2

Eluent:

1 mmol Oxalsäure

 $t_m =$

0,93 min

Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	3,61	2,90			424	3389	3,02
Natrium	3,97	3,28	1,13	0,53	593	4744	1,89
Ammonium	4,50	3,86	1,18	0,90	681	5448	1,76
Kalium	4,64	4,01	1,04	0,21	573	4581	3,40
Magnesium	31,57	33,06	8,24	2,33	35	280	3,75
Calcium	45,43	48,02	1,45	0,56	48	384	3,70

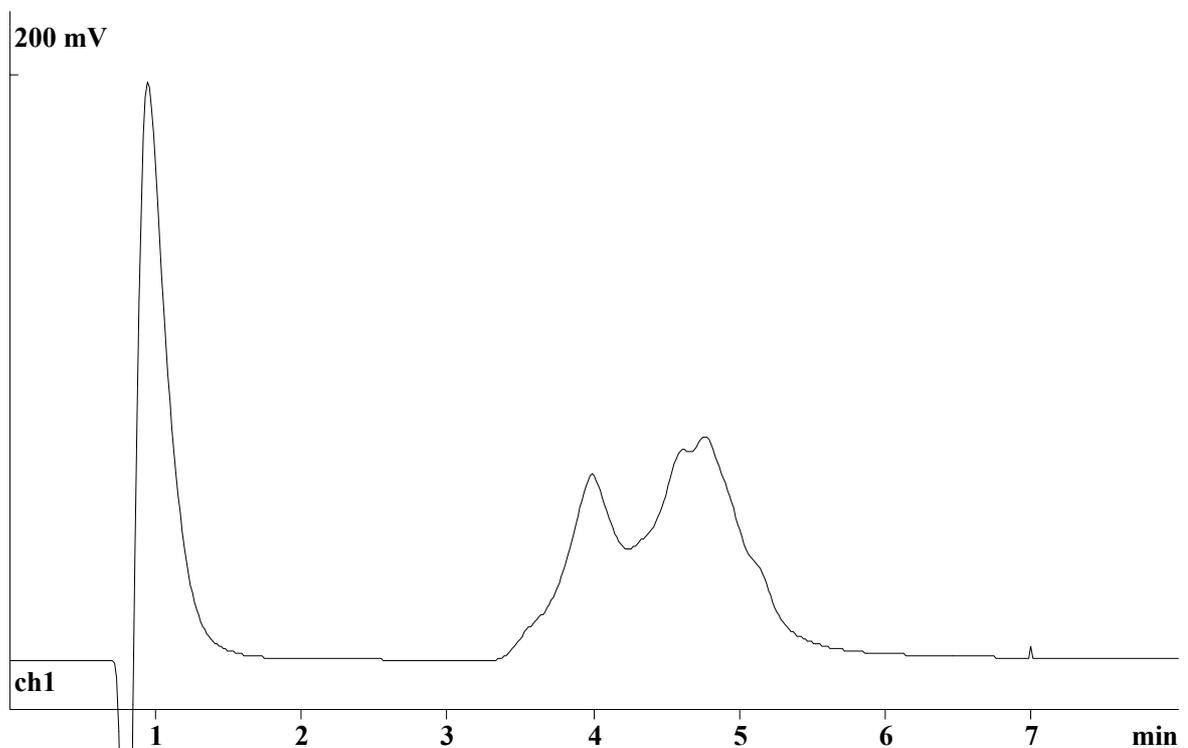


Abbildung 7-2: Chromatogramm der Säule F2, Multistandard A

F3

Herstellung:

Ausgangsharz: GMA75
 Reagenz: Bernsteinsäuredichlorid
 Bedingungen: Dichlormethan, 40 °C, 21 h

Kapazität: 57 $\mu\text{mol/Säule}$

Tabelle 7-3: Chromatographische Daten der Säule F3

Eluent: 2,5 mmol Oxalsäure
 $t_m =$ 1,08 min

Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	2,17	1,01			348	2787	1,38
Natrium	2,80	1,59	1,57	1,22	364	2909	1,69
Ammonium	3,42	2,17	1,37	1,02	401	3208	2,14
Kalium	4,85	3,49	1,61	1,59	259	2069	3,20
Magnesium	23,91	21,14	6,06	1,61	14	112	6,21
Calcium	74,12	67,63	3,20	1,21	22	176	3,60

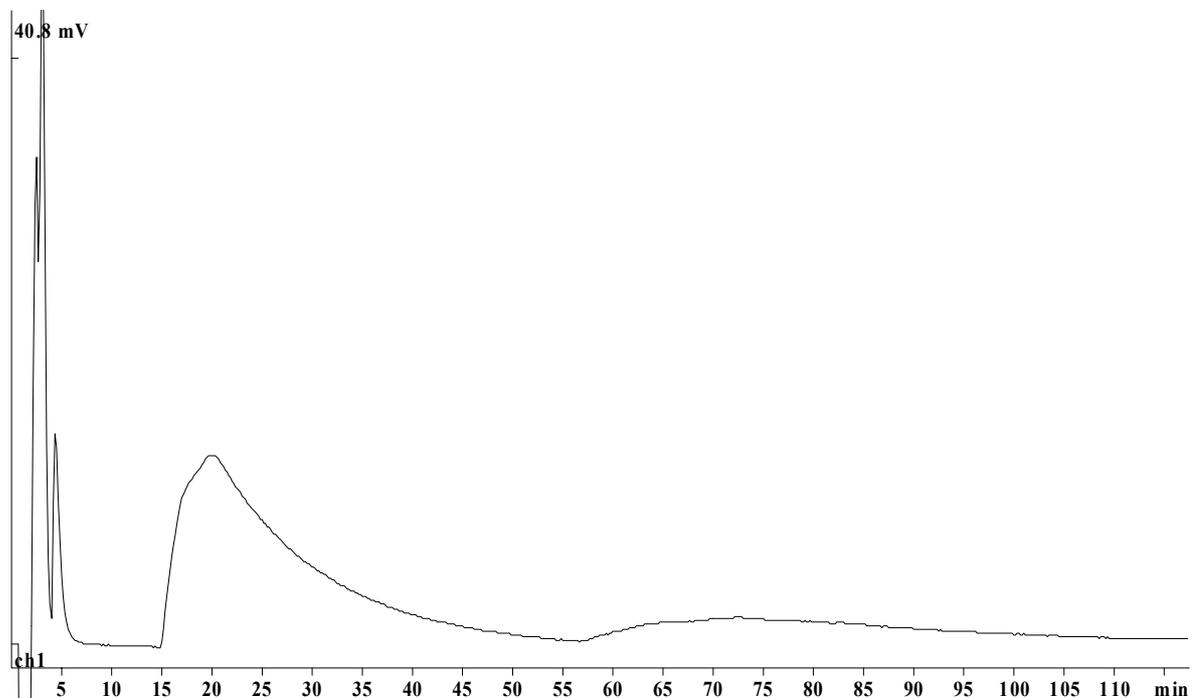


Abbildung 7-3: Chromatogramm der Säule F3, Multistandard B

F4

Herstellung:

Ausgangsharz: DVB4
 Reagenz: Bernsteinsäuredichlorid
 Bedingungen: Dichlormethan, 5 °C, 23 h

Kapazität: 40 $\mu\text{mol/Säule}$

Tabelle 7-4: Chromatographische Daten der Säule F4

Eluent: 0,25 mmol Oxalsäure
 $t_m =$ 1,02 min

Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	8,18	6,99			1813	14504	0,84
Natrium	8,69	7,50	1,07	0,59	1039	8312	0,43
Kalium	9,36	8,15	1,09	0,74	1521	12171	1,76
Ammonium	9,84	8,61	1,06	0,50	1049	8389	0,66
Magnesium	88,24	85,23	9,90	0,93	5	40	8,73
Calcium	132,00	127,99	1,50	0,26	9	72	13,00

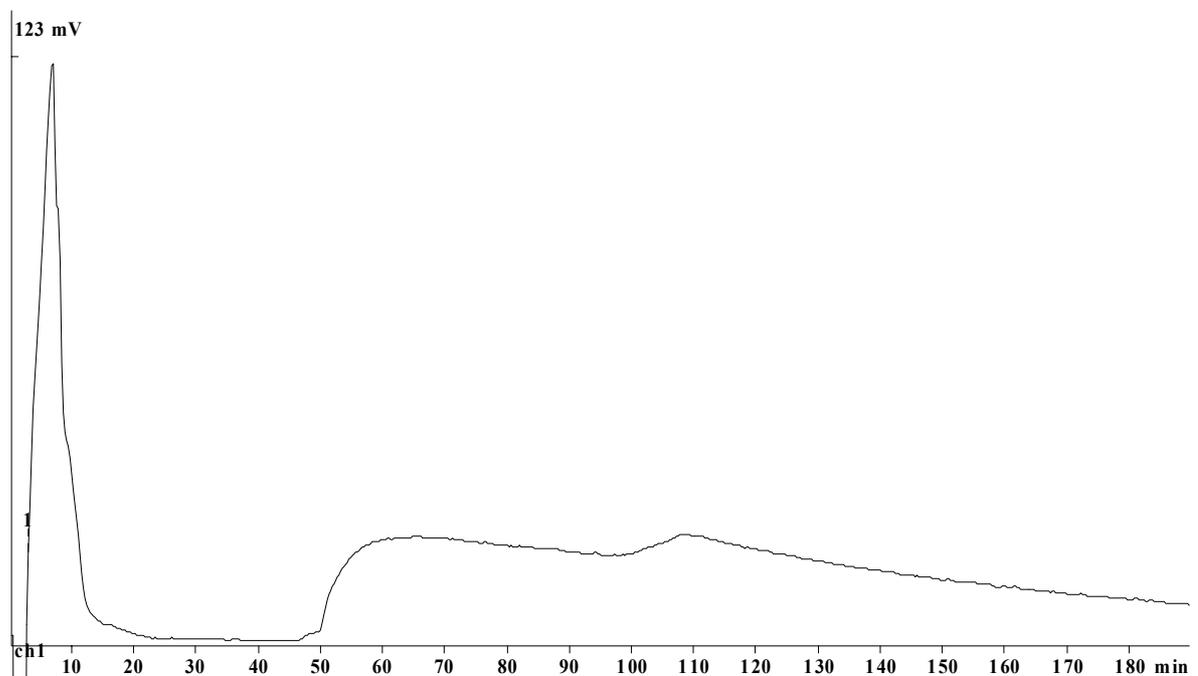


Abbildung 7-4: Chromatogramm der Säule F4, Multistandard B

7.4.2 Säulen durch Oxidation der Seitenketten

O1

Herstellung:

Ausgangsharz: DVB4

Reagenz: Salpetersäure, 20%

Bedingungen: Wasser mit Tetrabutylammoniumhydroxid, 100°C, 17h

Kapazität: 110 $\mu\text{mol/Säule}$

Tabelle 7-5: Chromatographische Daten der Säule O1

Eluent: 2,5 mmol Oxalsäure
 $t_m =$ 1,23 min

Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	3,76	2,05			2546	20368	1,12
Natrium	4,04	2,28	1,11	0,84	1593	12744	0,46
Kalium	4,38	2,56	1,12	0,95	2564	20515	0,71
Ammonium	4,51	2,67	1,04	0,35	1517	12136	0,37
Magnesium	32,26	25,23	9,45	4,47	124	992	2,84
Calcium	39,09	30,78	1,22	0,56	173	1384	2,63

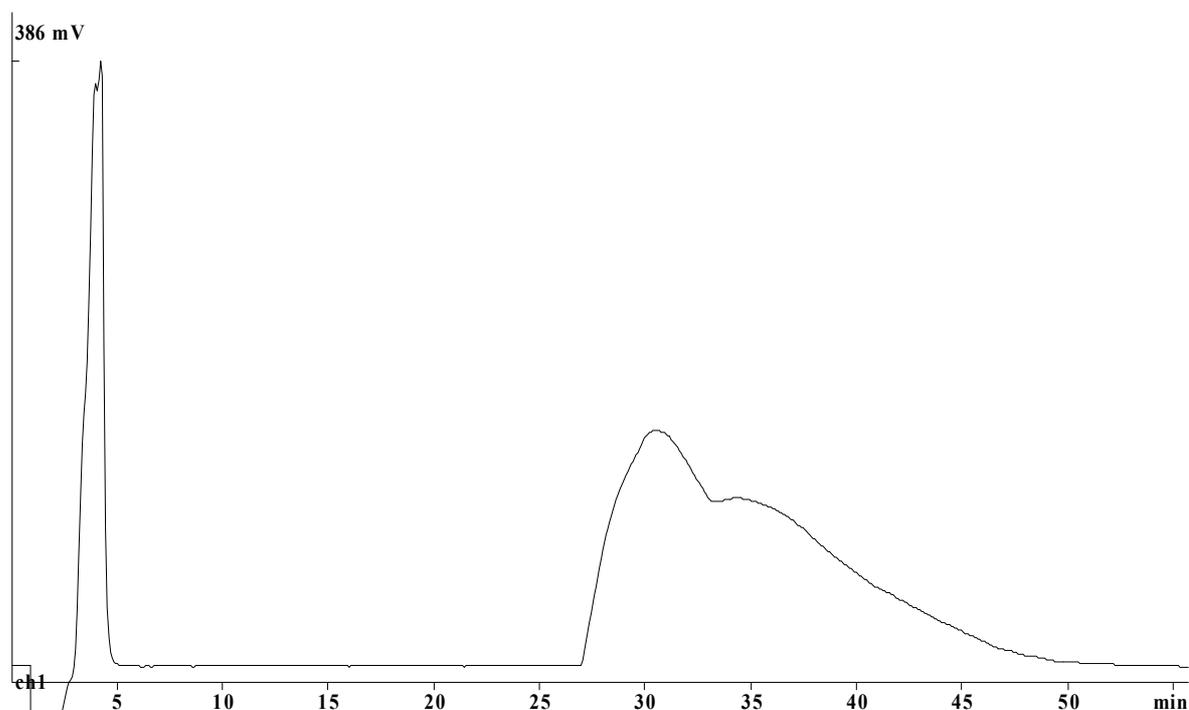


Abbildung 7-5: Chromatogramm der Säule O1, Multistandard B

O2

Herstellung:

Ausgangsharz: GMA75

Reagenz: Salpetersäure, 20%

Bedingungen: Wasser mit Tetrabutylammoniumhydroxid, 100°C, 25h

Kapazität: 44 µmol/Säule

Tabelle 7-6: Chromatographische Daten der Säule O2

Eluent: 0,5 mmol Oxalsäure

 $t_m =$ 0,96 min

Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	3,27	2,42			240	1923	1,27
Natrium	3,71	2,87	1,19	0,51	280	2237	0,62
Kalium	4,51	3,72	1,29	0,92	383	3064	0,92
Ammonium	4,70	3,92	1,05	0,20	365	2920	0,40
Magnesium	15,54	15,24	3,89	1,34	13	104	8,69
Calcium	38,88	39,64	2,60	1,02	24	192	5,55

O3

Herstellung:

Ausgangsharz: DVB4

Reagenz: Kaliumpermanganat

Bedingungen: Wasser mit Tetrabutylammoniumhydroxid, 100°C, 1½h

Kapazität: 140 µmol/Säule

Tabelle 7-7: Chromatographische Daten der Säule O3

Eluent: 1 mmol Oxalsäure

 $t_m =$ 1,05 min

Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	6,35	5,03			2337	18699	0,56
Natrium	7,06	5,71	1,14	1,08	1327	10619	0,31
Kalium	7,96	6,56	1,15	1,22	2230	17840	0,72
Ammonium	8,05	6,65	1,01	0,11	1248	9987	0,29
Magnesium	68,46	63,99	9,63	5,32	145	1160	15,36
Calcium	83,30	78,08	1,22	0,68	218	1744	13,37

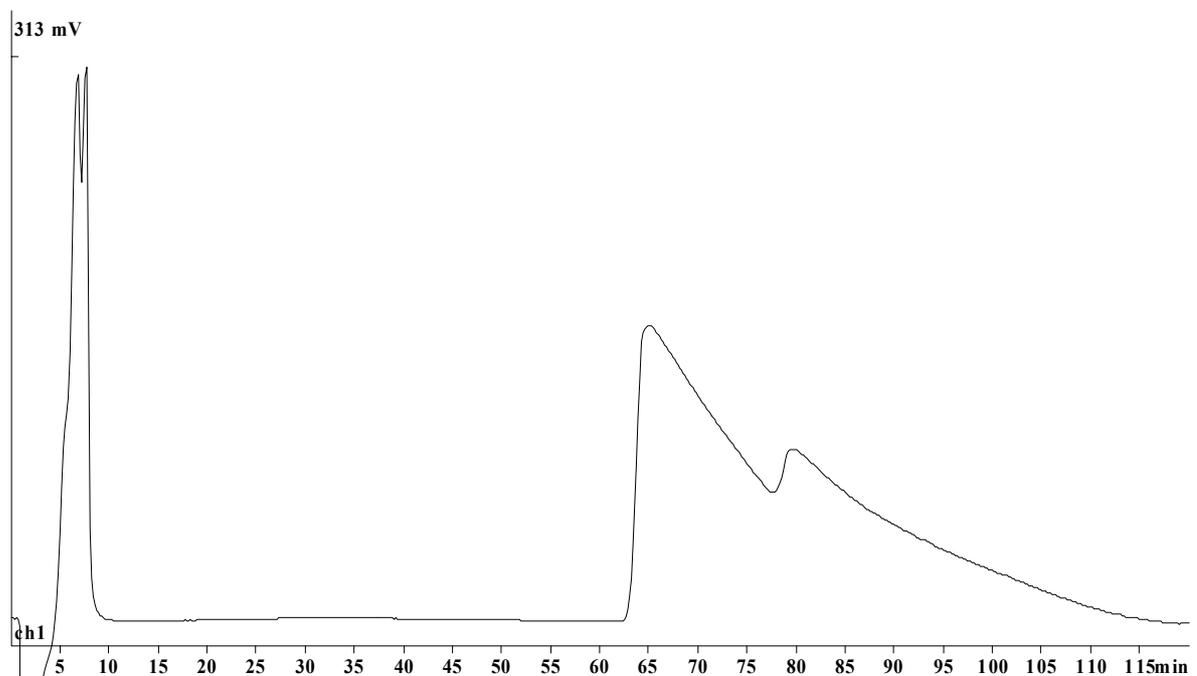


Abbildung 7-6: Chromatogramm der Säule O3, Multistandard B

7.4.3 Säulen durch Umsetzung mit Phosphorsäure

P1

Herstellung:

Ausgangsharz: GMA25
 Reagenz: Phosphorsäure, 85%
 Bedingungen: 130°C, 3h

Kapazität: 146 $\mu\text{mol/Säule}$

Tabelle 7-8: Chromatographische Daten der Säule P1

Eluent: 10 mmol Oxalsäure
 $t_m =$ 1,10 min

Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Natrium	2,10	0,91			926	7405	1,93
Lithium	2,16	0,97	1,06	0,23	816	6531	2,26
Kalium	2,33	1,13	1,16	0,58	975	7800	2,10
Ammonium	2,64	1,40	1,25	1,05	1140	9120	1,57
Magnesium	14,68	12,39	8,82	4,43	122	979	3,76
Calcium	18,91	16,24	1,31	0,74	135	1077	3,68

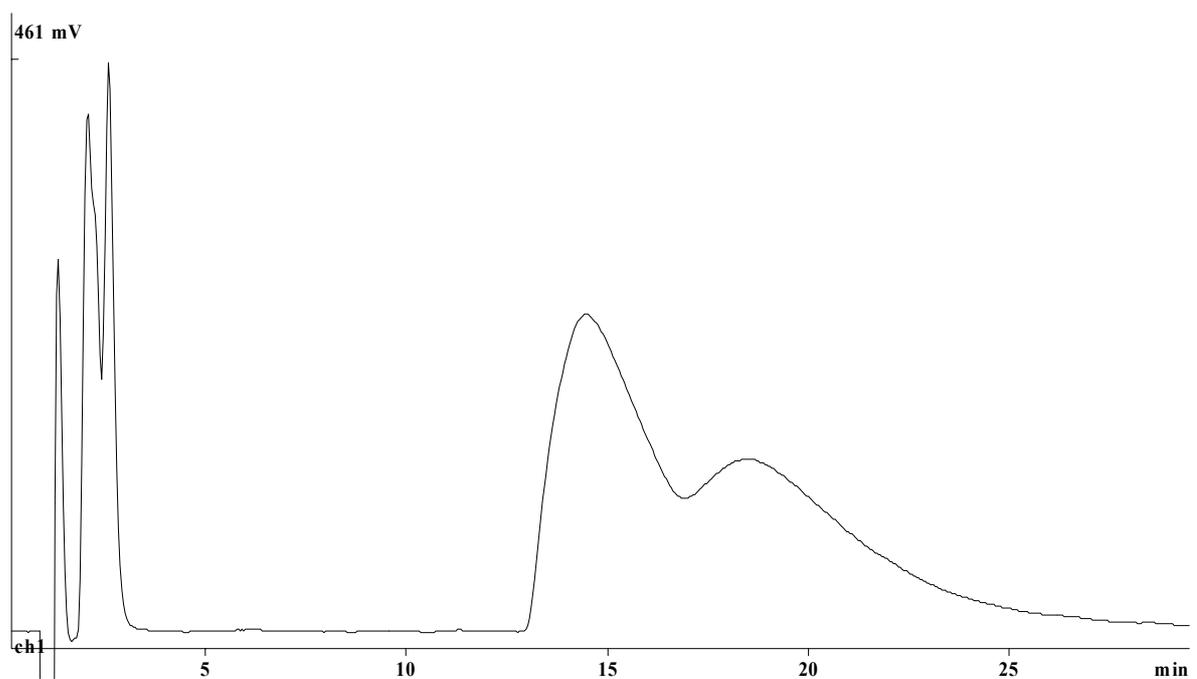


Abbildung 7-7: Chromatogramm der Säule P1, Multistandard B

P2

Herstellung:

Ausgangsharz: GMA25
 Reagenz: Phosphorsäure, 85%
 Bedingungen: 130°C, 14h

Kapazität: 131 $\mu\text{mol/Säule}$

Tabelle 7-9: Chromatographische Daten der Säule P2

Eluent: 5 mmol Oxalsäure
 $t_m =$ 1,02 min

Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Natrium	2,96	1,90			1640	13123	0,97
Lithium	3,16	2,08	1,10	0,65	1469	11752	1,61
Kalium	3,39	2,31	1,11	0,75	1839	14709	1,25
Ammonium	3,89	2,80	1,21	1,60	1952	15616	0,72
Magnesium	36,18	34,35	12,28	5,80	161	1291	5,88
Calcium	48,78	46,67	1,36	1,03	187	1496	5,39

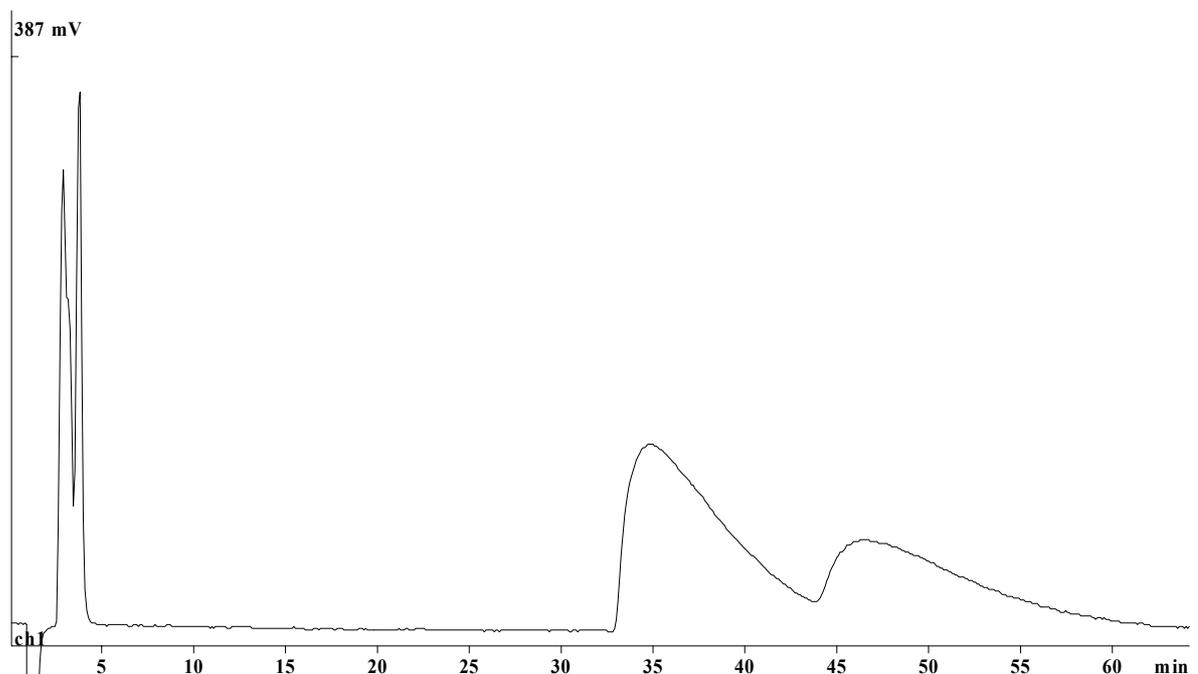


Abbildung 7-8: Chromatogramm der Säule P2, Multistandard B

P3

Herstellung:

Ausgangsharz:

GMA25

Reagenz:

Phosphorsäure, 85% Tetrabutylammoniumhydroxid

Bedingungen:

130°C, 17h

Kapazität:

136 $\mu\text{mol/Säule}$

Tabelle 7-10: Chromatographische Daten der Säule P3

Eluent:

5 mmol Oxalsäure

 $t_m =$

0,98 min

Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Natrium	2,35	1,39			986	7885	1,10
Lithium	2,41	1,46	1,05	0,21	811	6488	1,67
Kalium	2,50	1,55	1,06	0,27	1046	8365	1,48
Ammonium	2,81	1,87	1,21	0,99	1075	8597	0,98
Magnesium	17,79	17,15	9,17	3,83	53	424	7,19
Calcium	21,12	20,55	1,20	0,43	65	520	7,16

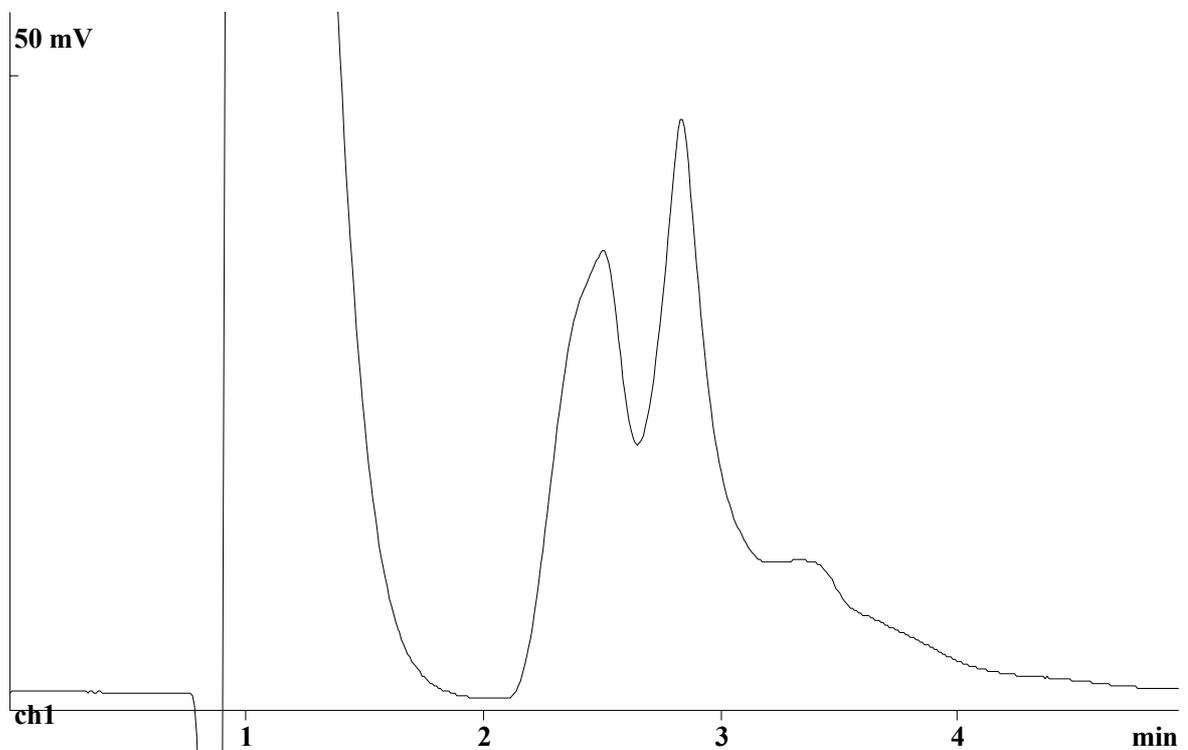


Abbildung 7-9: Chromatogramm der Säule P3, Multistandard A

P4

Herstellung:

Ausgangsharz: GMA75
 Reagenz: Phosphorsäure, 85%
 Bedingungen: 130°C, 22h

Kapazität: 600 $\mu\text{mol/Säule}$

Tabelle 7-11: Chromatographische Daten der Säule P4

Eluent: 40 mmol Oxalsäure
 $t_m =$ 1,17 min

Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Natrium	2,27	0,94			277	2213	1,49
Lithium	2,42	1,07	1,14	0,25	229	1829	1,52
Kalium	3,42	1,92	1,80	1,38	274	2192	1,39
Ammonium	3,58	2,06	1,07	0,22	447	3573	1,36
Magnesium	10,21	7,73	3,75	1,76	33	264	3,14
Calcium	31,29	25,74	3,33	0,87	9	68	2,53

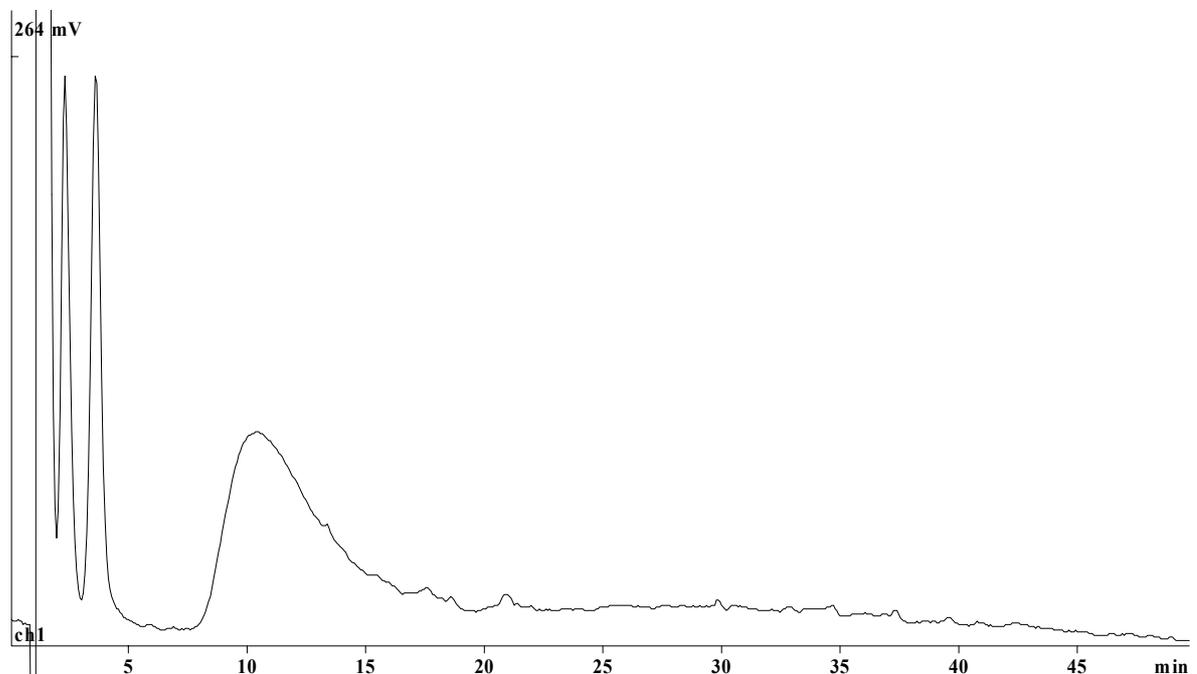


Abbildung 7-10: Chromatogramm der Säule P4, Multistandard B

7.4.4 Säulen durch Graften

G1

Herstellung:

Ausgangsharz: DVB4
 Monomere: je 20mmol Maleinsäureanhydrid und Methacrylsäure
 Radikalstarter: 5mmol AIBN
 Bedingungen: 50ml Dioxan, Quellzeit: 2h, Reaktionszeit: 21h
 Hydrolyse mit 2mol/l HCl und wenig Dioxan

Kapazität: 136 $\mu\text{mol/Säule}$

Tabelle 7-12: Chromatographische Daten der Säule G1 für den Eluenten 2,5mmol/l Oxalsäure

$t_m =$ 0,90 min

Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	3,39	2,78			2151	17208	1,82
Natrium	4,11	3,58	1,29	2,49	2458	19664	1,50
Ammonium	4,57	4,10	1,14	1,48	3036	24288	1,39
Kalium	5,82	5,49	1,34	3,43	2674	21392	1,89
Magnesium	25,27	27,18	4,95	8,40	635	5080	4,89
Calcium	32,17	34,88	1,28	1,61	881	7048	4,50

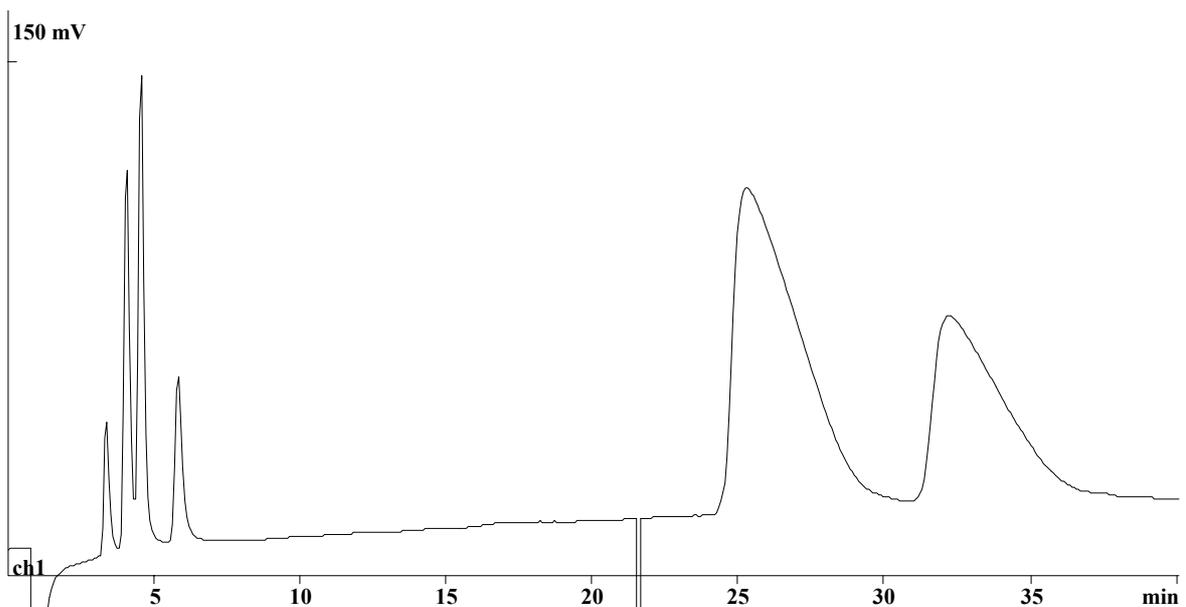


Abbildung 7-11: Chromatogramm der Säule G1,

Eluent: 2,5mmol/l Oxalsäure, Multistandard B

Tabelle 7-13: Chromatographische Daten der Säule G1 für den Eluenten 5mmol/l Oxalsäure

 $t_m = 0,98 \text{ min}$

Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	2,41	1,45			1611	12891	1,82
Natrium	2,83	1,88	1,30	1,82	1825	14597	1,15
Ammonium	3,14	2,19	1,16	1,21	2136	17091	0,89
Kalium	3,80	2,87	1,31	2,45	2287	18293	2,07
Magnesium	7,32	6,45	2,25	2,77	167	1339	5,84
Calcium	9,20	8,36	1,30	0,80	231	1844	5,27

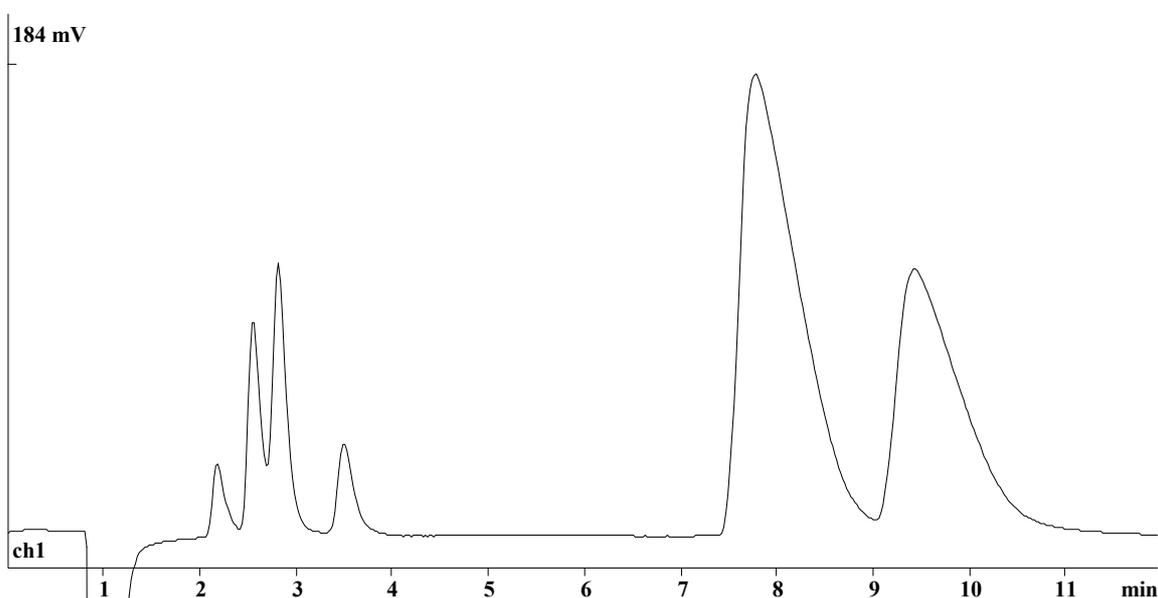


Abbildung 7-12: Chromatogramm der Säule G1,

Eluent: 5mmol/l Oxalsäure, Multistandard B

Tabelle 7-14: Chromatographische Daten der Säule G1 für den Eluenten 10mmol/l Oxalsäure

 $t_m = 1,01 \text{ min}$

Analyt	t_R	k'	a	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	1,61	0,64			996	7964	2,74
Natrium	1,80	0,83	1,30	0,94	818	6540	2,51
Ammonium	1,94	0,97	1,18	0,68	1195	9556	2,19
Kalium	2,33	1,36	1,40	1,66	1257	10052	2,16
Magnesium	2,99	2,04	1,49	2,06	851	6808	2,51
Calcium	3,36	2,42	1,19	0,94	1004	8032	2,34

Ein Chromatogramm der Säule G1 für den Eluenten 10 mmol/l Oxalsäure wurde bereits in Abbildung 5-58 gezeigt.

G2

Herstellung:

Ausgangsharz: DVB3
 Monomere: je 20mmol Maleinsäureanhydrid, Methacrylsäure
 Radikalstarter: 5mmol AIBN
 Bedingungen: 30ml Toluol, Quellzeit: 5h, Reaktionszeit: 21h
 Hydrolyse mit 2mol/l HCl und wenig Dioxan

Kapazität: 123 $\mu\text{mol/Säule}$

Tabelle 7-15: Chromatographische Daten der Säule G2

Eluent: 2,5 mmol Oxalsäure Flußrate: 0,4 ml/min
 $t_m =$ 2,66 min

Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	9,70	2,65			1749	13992	2,06
Natrium	12,40	3,66	1,38	2,79	2174	17392	2,00
Ammonium	14,23	4,35	1,19	1,75	2505	20040	1,94
Kalium	19,08	6,17	1,42	3,57	2079	16632	2,42
Magnesium	80,00	29,08	4,71	7,31	454	3632	2,84
Calcium	104,00	38,10	1,31	1,53	654	5232	2,36

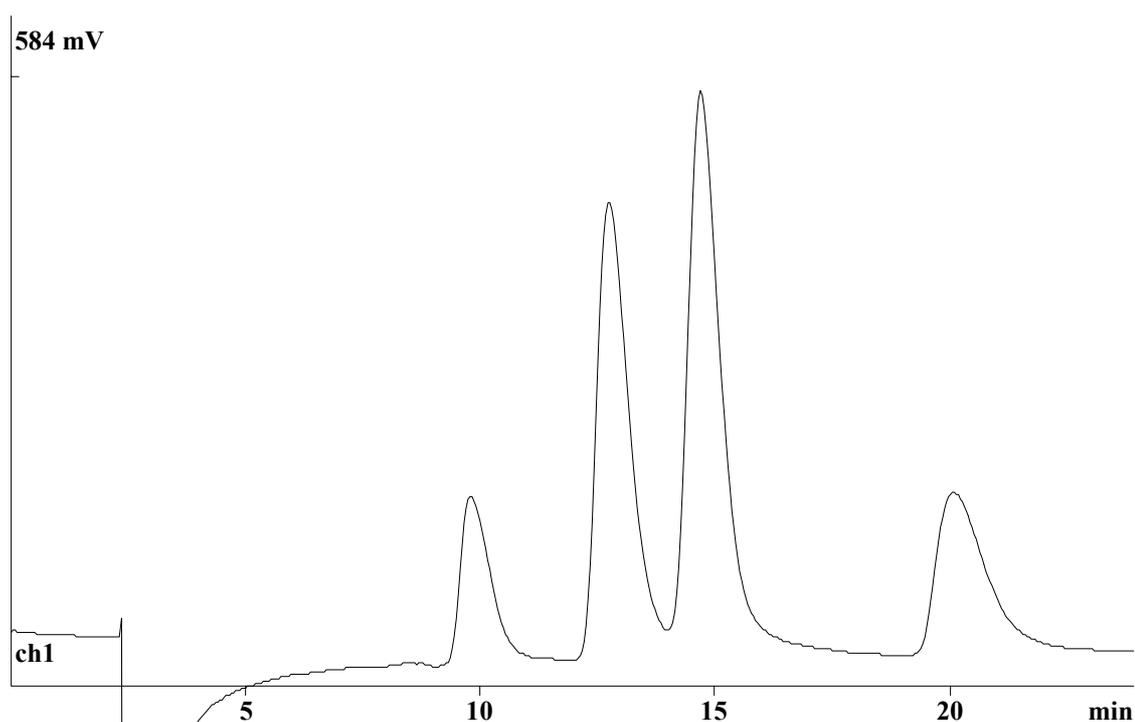


Abbildung 7-13: Chromatogramm der Säule G2, Multistandard A

G3

Herstellung:

Ausgangsharz: DVB4
 Monomere: je 40mmol Maleinsäureanhydrid, Methacrylsäure
 Radikalstarter: 8mmol AIBN
 Bedingungen: 5ml Dioxan, Quellzeit: 6h, weitere 20ml Dioxan, Reaktionszeit: 21h
 Hydrolyse mit 2mol/l HCl und wenig Dioxan

Kapazität: 176 $\mu\text{mol/Säule}$

Tabelle 7-16: Chromatographische Daten der Säule G3 für den Eluenten 5mmol/l Oxalsäure

 $t_m = 1,01 \text{ min}$

Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	2,72	1,56			1245	9963	2,00
Natrium	3,50	2,30	1,47	2,63	1691	13528	1,79
Ammonium	3,98	2,76	1,20	1,57	2160	17277	1,69
Kalium	5,43	4,13	1,50	4,07	2288	18307	1,88
Magnesium	12,65	10,93	2,65	6,49	736	5885	4,35
Calcium	16,30	14,38	1,32	1,95	1038	8304	4,19

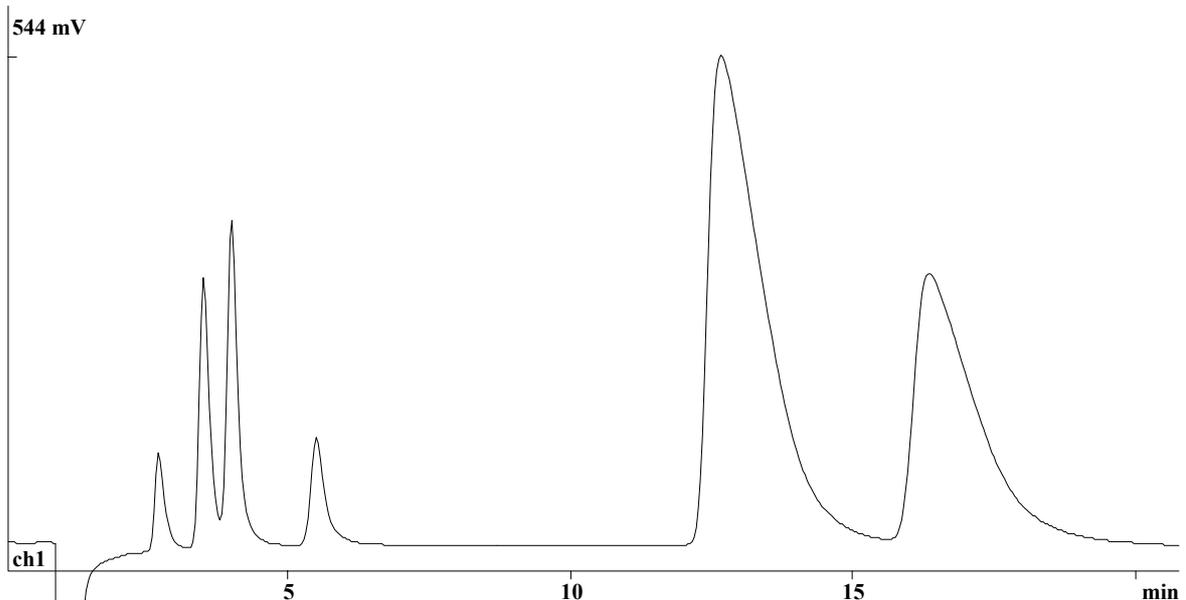


Abbildung 7-14: Chromatogramm der Säule G3,

Eluent: 5mmol/l Oxalsäure, Multistandard B

Tabelle 7-17: Chromatographische Daten der Säule G3 für den Eluenten 10mmol/l Oxalsäure

$t_m =$		1,06 min					
Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	1,91	0,80			960	7683	2,28
Natrium	2,33	1,19	1,50	1,74	1195	9563	2,09
Ammonium	2,57	1,42	1,19	0,96	1469	11748	1,96
Kalium	3,38	2,19	1,54	2,92	1692	13536	1,91
Magnesium	4,44	3,19	1,46	2,32	794	6349	2,30
Calcium	5,33	4,03	1,26	1,43	996	7971	2,24

Ein Chromatogramm der Säule G3 für den Eluenten 10 mmol/l Oxalsäure wurde bereits in Abbildung 5-61 gezeigt.

Tabelle 7-18: Chromatographische Daten der Säule G3 für den Eluenten 20mmol/l Oxalsäure

$t_m =$		1,11 min					
Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	1,54	0,39			1877	15019	2,36
Natrium	1,82	0,64	1,66	1,53	876	7005	2,17
Ammonium	1,99	0,80	1,24	0,74	1034	8272	1,98
Magnesium	2,29	1,07	1,33	0,98	554	4429	1,80
Kalium	2,59	1,34	1,25	0,90	1106	8845	1,82
Calcium	2,60	1,35	1,01	0,05	655	5240	1,81

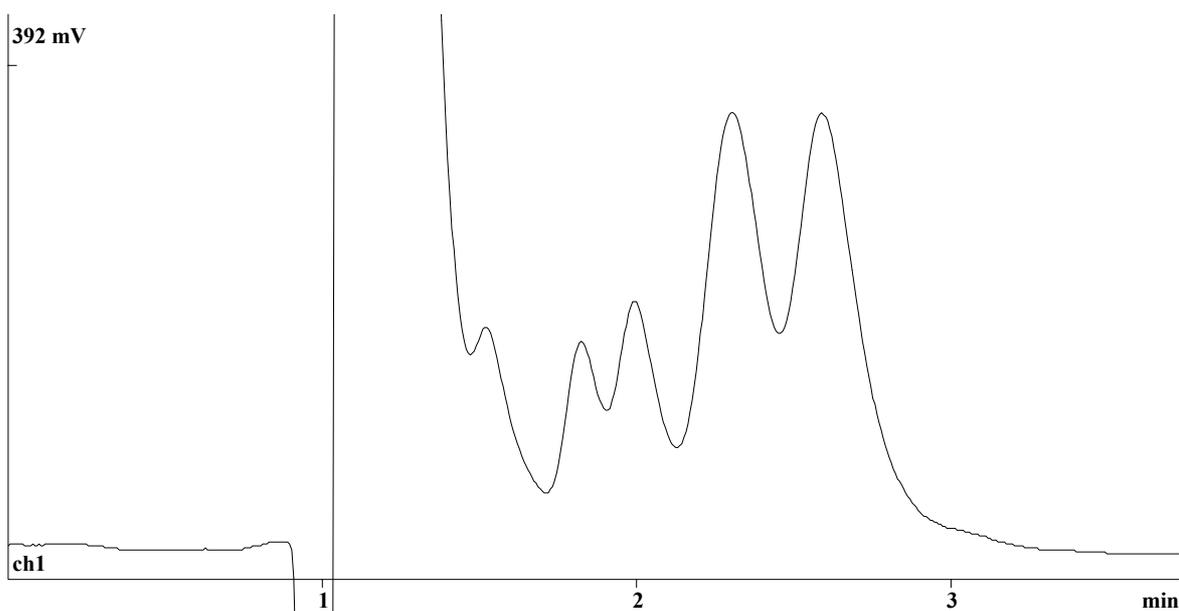


Abbildung 7-15: Chromatogramm der Säule G3,
Eluent: 20mmol/l Oxalsäure, Multistandard C

G4

Herstellung:

Ausgangsharz: DVB3
 Monomere: je 40mmol Maleinsäureanhydrid, Methacrylsäure
 Radikalstarter: 8mmol AIBN
 Bedingungen: 10ml Toluol, Wasser mit SDS, Quellzeit: 5h, Reaktionszeit: 17h
 Hydrolyse mit 2mol/l HCl und wenig Dioxan

Kapazität: 68 μ mol/Säule

Tabelle 7-19: Chromatographische Daten der Säule G4

Eluent: 2,5 mmol Oxalsäure Flußrate: 0,4 ml/min
 $t_m =$ 2,54 min

Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	3,40	0,34			502	4012	2,53
Natrium	4,02	0,58	1,71	0,79	299	2392	1,62
Ammonium	4,36	0,72	1,23	0,41	532	4256	1,46
Kalium	5,28	1,08	1,50	1,05	457	3659	1,59
Magnesium	<130						
Calcium	<130						

G5

Herstellung:

Ausgangsharz: DVB4
 Monomere: je 20mmol Maleinsäureanhydrid, Methacrylsäure;
 Radikalstarter: 5mmol AIBN
 Bedingungen: 20ml Dioxan, Quellzeit: 2h, Reaktionszeit: 19h
 Graftschritt dreimal durchgeführt!
 Hydrolyse mit 2mol/l HCl und wenig Dioxan

Kapazität: 217 $\mu\text{mol/Säule}$

Tabelle 7-20: Chromatographische Daten der Säule G5 für den Eluenten 5mmol/l Oxalsäure

 $t_m = 0,99 \text{ min}$

Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	2,87	1,89			1639	13112	1,57
Natrium	4,05	3,08	1,63	4,22	2607	20859	1,16
Ammonium	4,73	3,76	1,22	2,32	3670	29357	1,13
Kalium	6,83	5,88	1,56	5,48	2926	23405	2,65
Magnesium	13,62	12,71	2,16	2,93	172	1376	4,95
Calcium	19,70	18,83	1,48	1,33	253	2021	4,38

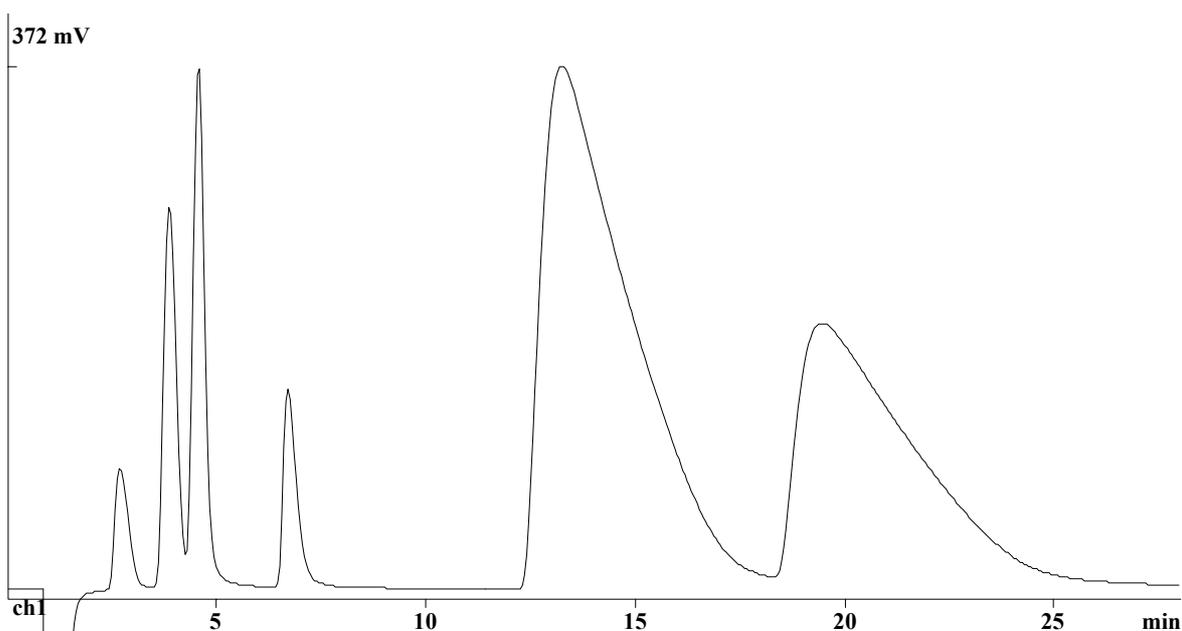


Abbildung 7-16: Chromatogramm der Säule G5,

Eluent: 5mmol/l Oxalsäure, Multistandard B

Tabelle 7-21: Chromatographische Daten der Säule G5 für den Eluenten 10mmol/l Oxalsäure

$t_m =$		1,04 min					
Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	2,02	0,94			1147	9173	2,00
Natrium	2,65	1,54	1,65	2,73	1679	13429	1,70
Ammonium	3,01	1,89	1,22	1,53	2356	18848	1,72
Kalium	4,17	3,01	1,59	4,12	2353	18824	2,43
Magnesium	4,93	3,74	1,24	1,00	265	2123	3,70
Calcium	6,41	5,16	1,38	1,15	327	2613	3,52

Ein Chromatogramm der Säule G5 für den Eluenten 10 mmol/l Oxalsäure wurde bereits in Abbildung 5-59 gezeigt.

Tabelle 7-22: Chromatographische Daten der Säule G5 für den Eluenten 20mmol/l Oxalsäure

$t_m =$		1,06 min					
Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	1,57	0,48			2014	16109	1,92
Natrium	1,92	0,81	1,69	2,07	1283	10264	2,10
Ammonium	2,12	1,00	1,23	1,02	1647	13173	2,08
Magnesium	2,37	1,24	1,24	0,71	319	2552	1,73
Calcium	2,73	1,58	1,27	0,68	365	2917	1,89
Kalium	2,77	1,61	1,02	0,09	1770	14160	2,29

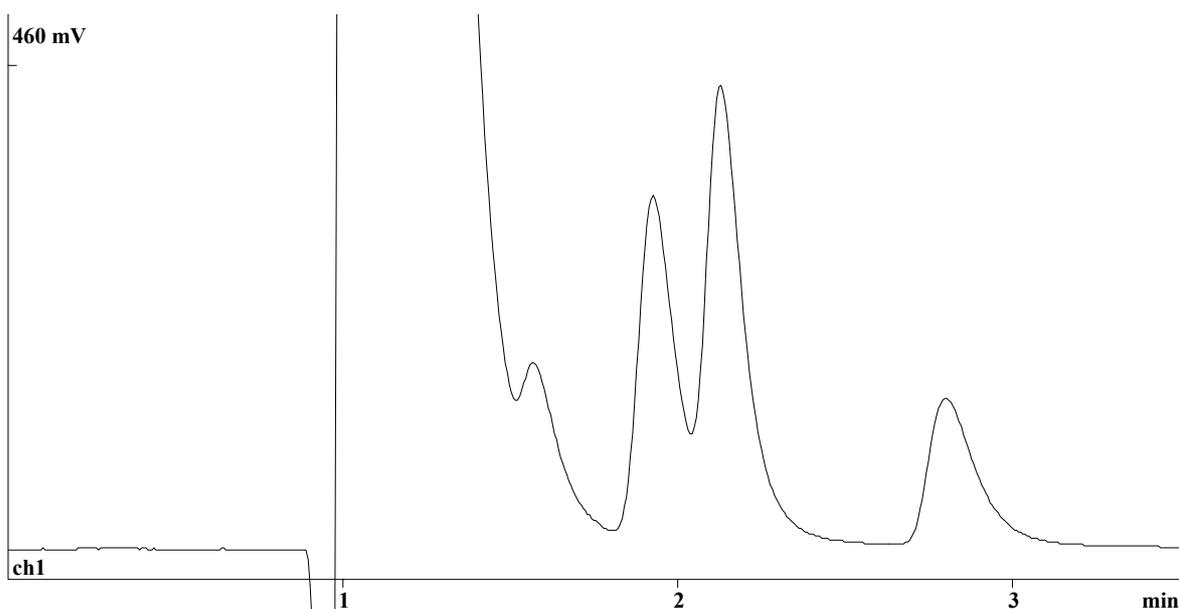


Abbildung 7-17: Chromatogramm der Säule G5,

Eluent: 20mmol/l Oxalsäure, Multistandard A

G6

Herstellung:

Ausgangsharz: DVB4
 Monomere: 20mmol Maleinsäureanhydrid, 10mmol Vinylacetat
 Radikalstarter: 5mmol AIBN
 Bedingungen: 30ml Dioxan, Quellzeit: 5h, Reaktionszeit: 18h
 Hydrolyse mit 2mol/l HCl

Kapazität: 125 $\mu\text{mol/Säule}$

Tabelle 7-23: Chromatographische Daten der Säule G6 für den Eluenten 2,5mmol/l Oxalsäure

 $t_m = 1,01 \text{ min}$

Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	2,89	1,86			1592	12733	2,20
Natrium	3,27	2,24	1,20	1,40	1671	13368	1,92
Ammonium	3,62	2,58	1,15	1,21	2017	16139	1,68
Kalium	4,34	3,29	1,28	2,19	1670	13363	2,40
Magnesium	13,01	11,88	3,61	7,23	596	4768	5,40
Calcium	15,64	14,49	1,22	1,30	850	6797	5,41

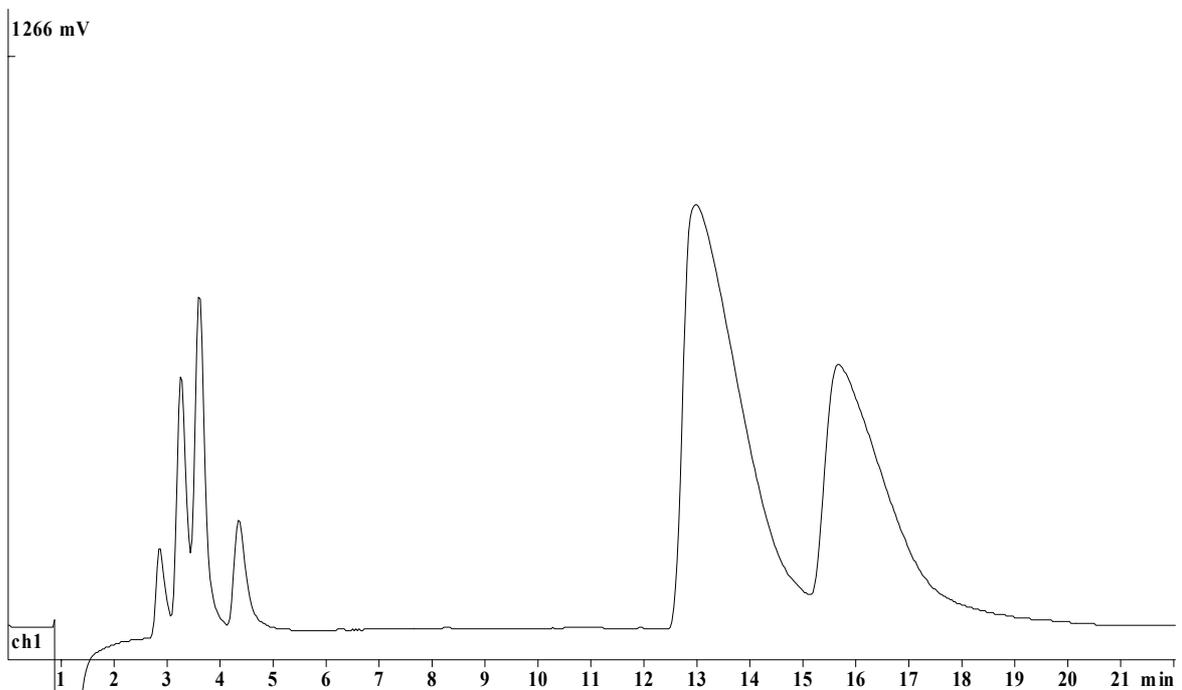


Abbildung 7-18: Chromatogramm der Säule G6,

Eluent: 2,5mmol/l Oxalsäure, Multistandard B

Tabelle 7-24: Chromatographische Daten der Säule G6 für den Eluenten 5mmol/l Oxalsäure

$t_m =$ 1,11 min

Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	2,06	0,85			1022	8173	2,67
Natrium	2,27	1,04	1,22	0,83	1069	8549	2,49
Ammonium	2,45	1,20	1,16	0,70	1274	10192	2,18
Kalium	2,85	1,56	1,30	1,38	1076	8608	2,40
Magnesium	4,77	3,28	2,11	4,15	874	6995	2,83
Calcium	5,38	3,83	1,17	0,98	956	7648	2,64

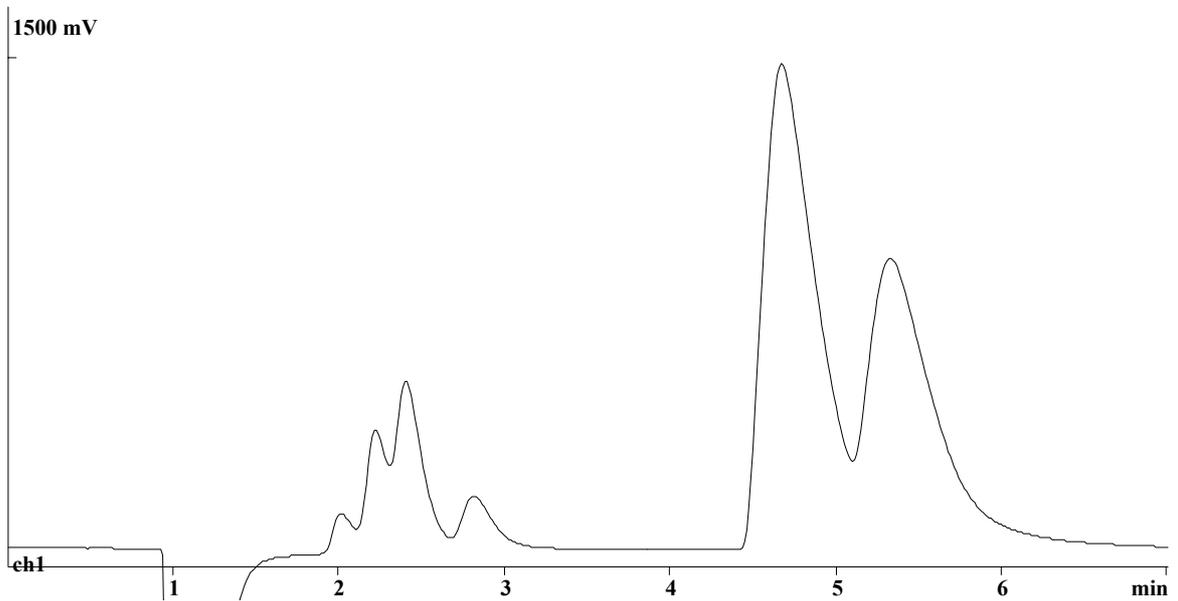


Abbildung 7-19: Chromatogramm der Säule G6,

Eluent: 5mmol/l Oxalsäure, Multistandard B

G7

Herstellung:

Ausgangsharz: DVB4
 Monomere: 20mmol Maleinsäureanhydrid, 10mmol Vinylacetat
 Radikalstarter: 5mmol AIBN
 Bedingungen: 30ml Dioxan, Quellzeit: 5h, Reaktionszeit: 19h
 Graftschritt dreimal durchgeführt!
 Hydrolyse mit 2mol/l HCl und wenig Dioxan

Kapazität: 154 $\mu\text{mol/Säule}$

Tabelle 7-25: Chromatographische Daten der Säule G7

Eluent: 5 mmol Oxalsäure
 $t_m = 1,10 \text{ min}$

Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	2,20	1,00			1268	10141	3,29
Natrium	2,46	1,24	1,24	1,15	1392	11139	2,79
Ammonium	2,68	1,44	1,16	0,88	1589	12715	2,59
Kalium	3,27	1,98	1,38	1,97	1143	9147	3,12
Magnesium	5,61	4,10	2,07	4,09	805	6443	4,07
Calcium	6,52	4,93	1,20	1,15	960	7680	4,11

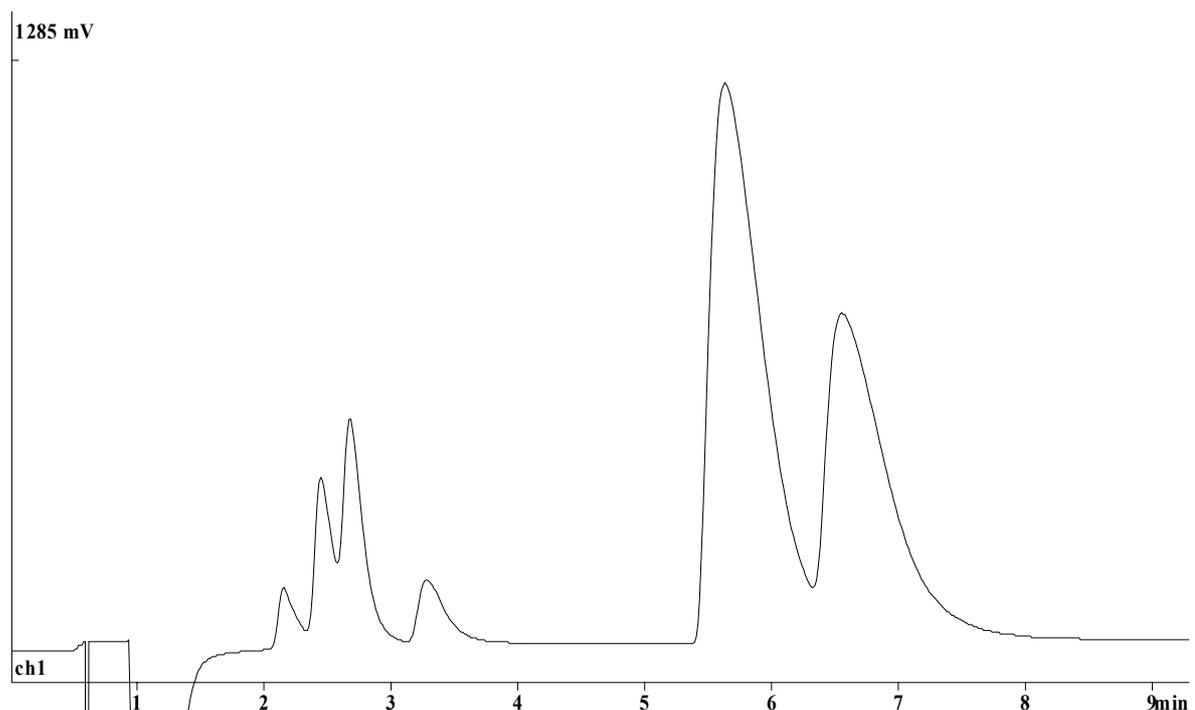


Abbildung 7-20: Chromatogramm der Säule G7, Multistandard B

G8

Herstellung:

Ausgangsharz: DVB4
 Monomere: 20mmol Maleinsäureanhydrid, 10mmol 2,4,4-Trimethyl-1-penten
 Radikalstarter: 5mmol AIBN
 Bedingungen: 30ml Dioxan, Quellzeit: 5h, Reaktionszeit: 22h
 Hydrolyse mit 2mol/l HCl und wenig Dioxan

Kapazität: 100 μ mol/Säule

Tabelle 7-26: Chromatographische Daten der Säule G8

Eluent: 2,5 mmol Oxalsäure
 $t_m =$ 0,97 min

Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	3,23	2,33			1694	13555	2,35
Natrium	3,67	2,79	1,19	1,54	1967	15733	2,07
Ammonium	4,13	3,26	1,17	1,53	2309	18469	1,82
Kalium	4,94	4,09	1,26	2,19	1615	12917	2,76
Magnesium	21,67	21,34	5,21	7,92	505	4040	5,31
Calcium	26,63	26,45	1,24	1,31	753	6021	5,25

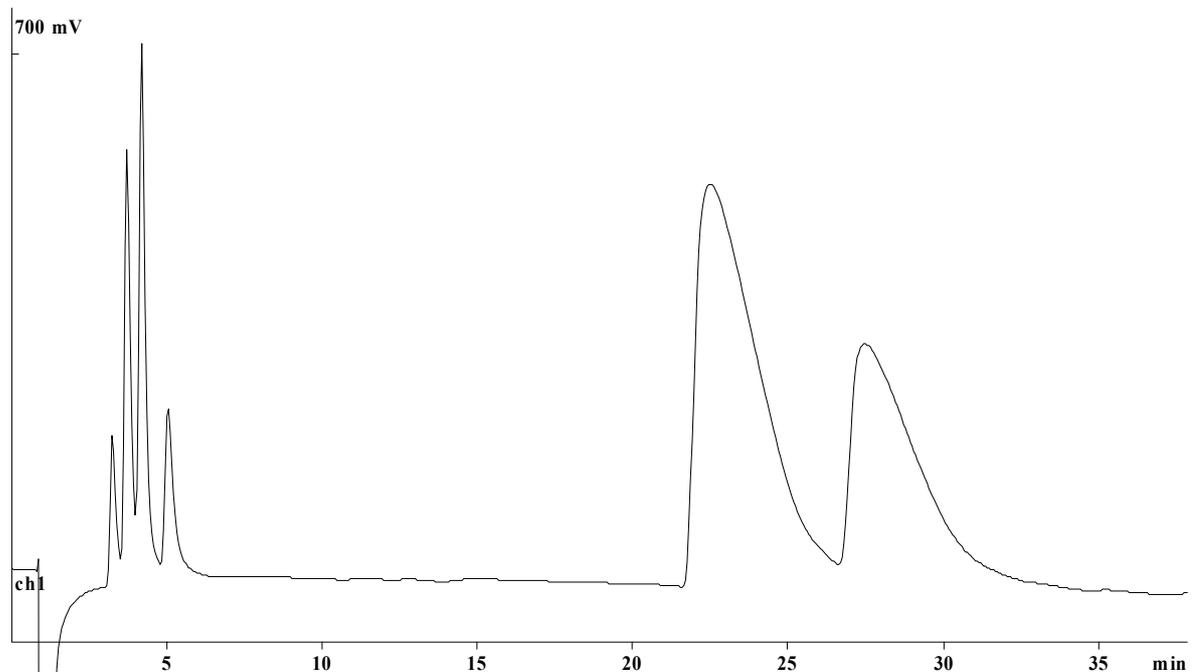


Abbildung 7-21: Chromatogramm der Säule G8, Multistandard B

G9

Herstellung:

Ausgangsharz: DVB4
 Monomere: 20mmol Maleinsäureanhydrid, 10mmol 2,4,4-Trimethyl-1-penten
 Radikalstarter: 5mmol AIBN
 Bedingungen: 30ml Dioxan, Quellzeit: 5h, Reaktionszeit: 19h
 Graftschritt dreimal durchgeführt!
 Hydrolyse mit 2mol/l HCl und wenig Dioxan

Kapazität: 109 $\mu\text{mol/Säule}$

Tabelle 7-27: Chromatographische Daten der Säule G9

Eluent: 2,5 mmol Oxalsäure
 $t_m =$ 1,27 min

Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	4,23	2,34			1818	14541	2,36
Natrium	4,77	2,77	1,18	1,42	1991	15931	1,95
Ammonium	5,44	3,30	1,19	1,64	2325	18597	1,75
Kalium	6,24	3,92	1,19	1,63	1746	13968	2,19
Magnesium	28,28	21,33	5,44	8,10	544	4349	4,52
Calcium	33,45	25,41	1,19	1,07	774	6195	3,60

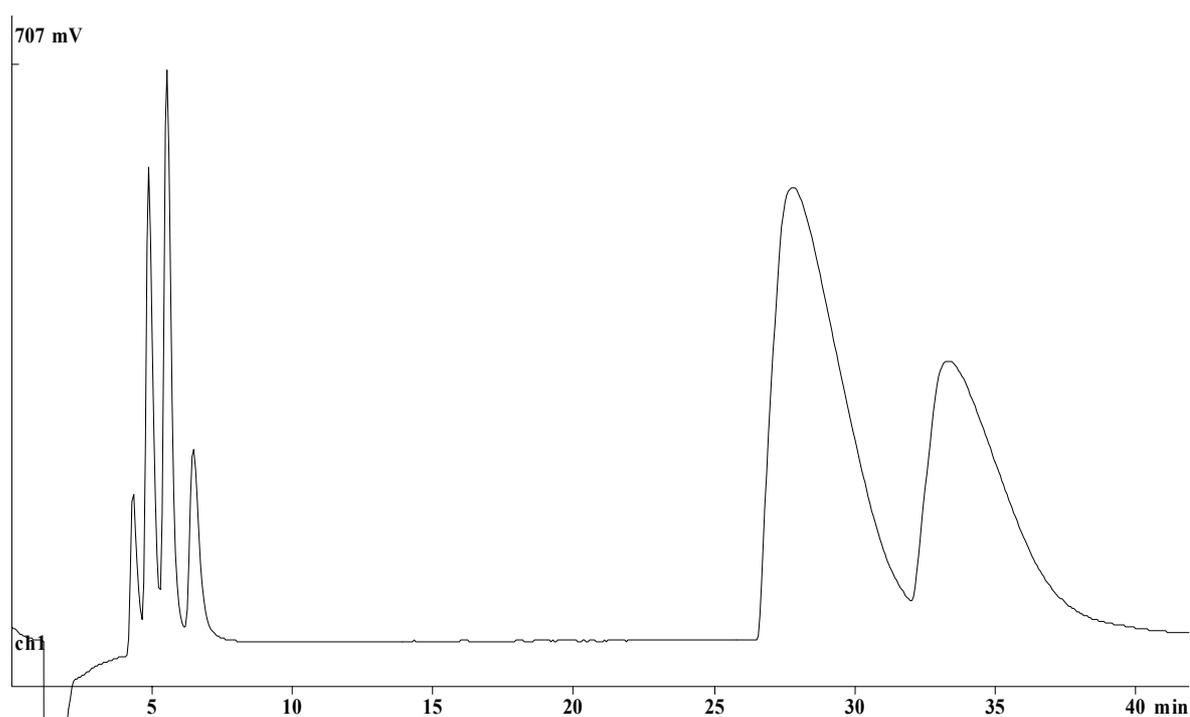


Abbildung 7-22: Chromatogramm der Säule G9, Multistandard B

G10

Herstellung:

Ausgangsharz: DVB4
 Monomer: 20mmol Itaconsäure
 Radikalstarter: 8mmol Ammoniumperoxodisulfat
 Bedingungen: 25ml Wasser mit 20mmol Tetrabutylammoniumhydroxid,
 vor Polymerzugabe N₂-Strom durchgeleitet, Quellzeit: 1,5h,
 Reaktionszeit: 14h

Kapazität: 136 µmol/Säule

Tabelle 7-28: Chromatographische Daten der Säule G10

Eluent: 10 mmol Oxalsäure
 $t_m =$ 1,17 min

Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	2,73	1,33			1864	14909	1,98
Natrium	3,13	1,67	1,25	1,73	2439	19509	1,93
Ammonium	3,58	2,06	1,23	1,85	2630	21040	2,46
Kalium	4,22	2,60	1,26	2,18	2327	18616	3,13
Magnesium	21,03	16,98	6,52	3,47	79	632	5,39
Calcium	28,23	23,13	1,36	0,72	114	915	5,41

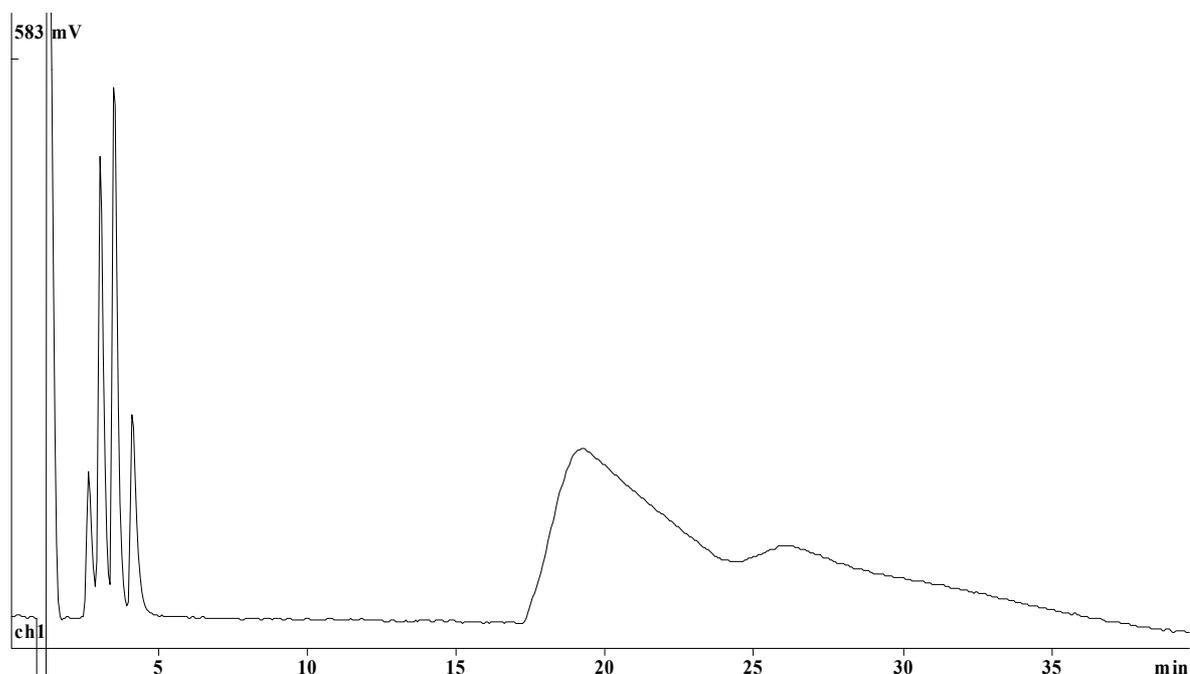


Abbildung 7-23: Chromatogramm der Säule G10, Multistandard B

G11

Herstellung:

Ausgangsharz: DVB4
 Monomer: 20mmol Itaconsäure, 10mmol Allylessigsäure
 Radikalstarter: 8mmol Ammoniumperoxodisulfat
 Bedingungen: 25ml Wasser mit 8mmol Tetrabutylammoniumhydroxid,
 vor Polymerzugabe N₂-Strom durchgeleitet, Quellzeit: 1h,
 Reaktionszeit: 18h

Kapazität: 157 µmol/Säule

Tabelle 7-29: Chromatographische Daten der Säule G11 für den Eluenten 10mmol/l Oxalsäure

Analyt	t _R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	5,19	3,44			2495	19960	1,11
Natrium	6,79	4,80	1,40	3,49	2570	20560	1,24
Ammonium	8,00	5,84	1,22	2,20	2900	23200	1,45
Kalium	11,17	8,55	1,46	4,52	2842	22736	1,52
Magnesium	112,57	95,21	11,14	6,68	226	1808	7,82
Calcium	165,55	140,50	1,48	1,58	299	2392	6,40

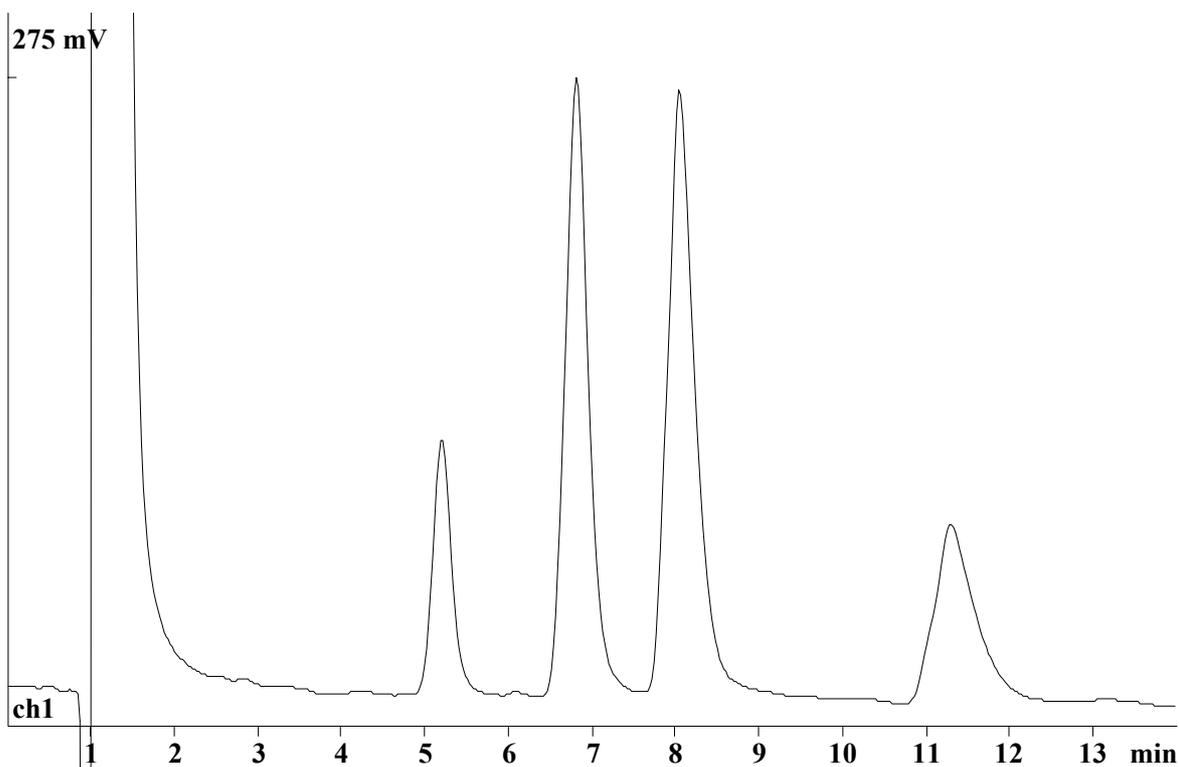


Abbildung 7-24: Chromatogramm der Säule G11,

Eluent: 10mmol/l Oxalsäure, Multistandard A

Tabelle 7-30: Chromatographische Daten der Säule G11 für den Eluenten 20mmol/l Oxalsäure

$t_m = 1,11 \text{ min}$

Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	3,35	2,02			1691	13525	1,51
Natrium	4,29	2,88	1,42	2,93	2119	16955	1,43
Ammonium	5,05	3,56	1,24	2,06	2494	19952	1,51
Kalium	7,02	5,34	1,50	4,29	2369	18952	1,67
Magnesium	45,79	40,37	7,56	12,32	954	7635	2,64
Calcium	62,77	55,72	1,38	2,53	1071	8565	2,13

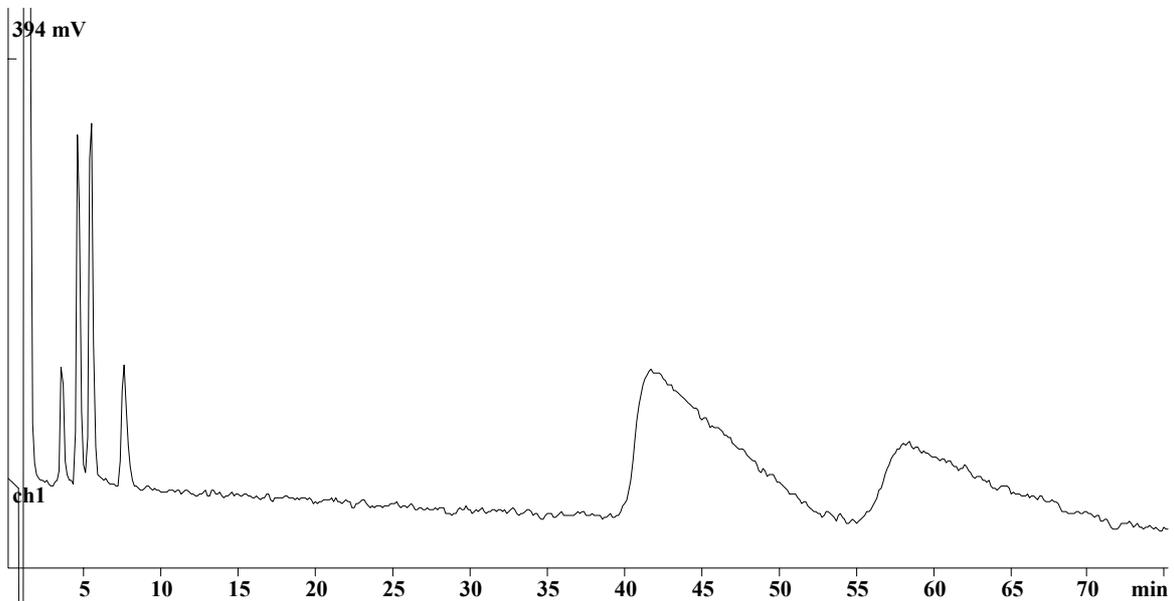


Abbildung 7-25: Chromatogramm der Säule G11,

Eluent: 20mmol/l Oxalsäure, Multistandard B

Tabelle 7-31: Chromatographische Daten der Säule G11 für den Eluenten 40mmol/l Oxalsäure

Eluent: 40 mmol Oxalsäure
 $t_m =$ 1,11 min

Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	2,46	1,22			1633	13064	1,76
Natrium	3,08	1,78	1,46	2,48	1898	15181	1,82
Ammonium	3,59	2,24	1,26	1,77	2150	17200	1,76
Kalium	4,88	3,41	1,52	3,71	2270	18160	1,74
Magnesium	15,21	12,75	3,74	5,10	285	2283	6,98
Calcium	19,44	16,57	1,30	1,12	390	3117	6,49

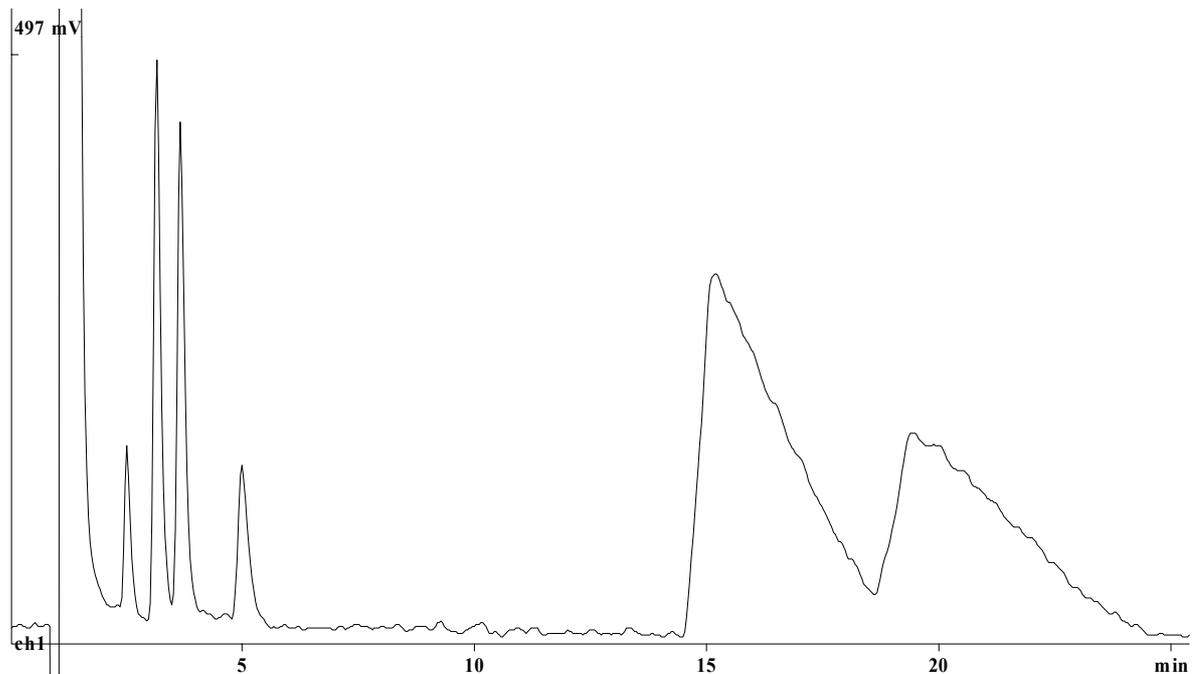


Abbildung 7-26: Chromatogramm der Säule G11,

Eluent: 20mmol/l Oxalsäure, Multistandard B

G12

Herstellung:

Ausgangsharz: DVB4
 Monomer: je 20mmol Itaconsäure und Methacrylsäure
 Radikalstarter: 5mmol Ammoniumperoxodisulfat
 Bedingungen: 40ml Wasser mit 8mmol Tetrabutylammoniumhydroxid,
 Quellzeit: 6h, Reaktionszeit: 20h

Kapazität: 78 $\mu\text{mol/Säule}$

Tabelle 7-32: Chromatographische Daten der Säule G12

Eluent: 0,25 mmol Oxalsäure
 $t_m =$ 0,85 min

Analyt	t_R	k'	a	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	3,06	2,61			89	708	3,30
Natrium	4,83	4,71	1,81	1,25	92	733	3,24
Ammonium	5,99	6,07	1,29	0,61	108	861	3,64
Kalium	9,56	10,30	1,70	1,17	86	685	3,71
Magnesium	50,29	58,40	5,67	2,01	33	264	2,70
Calcium	84,37	98,65	1,69	0,79	49	392	2,46

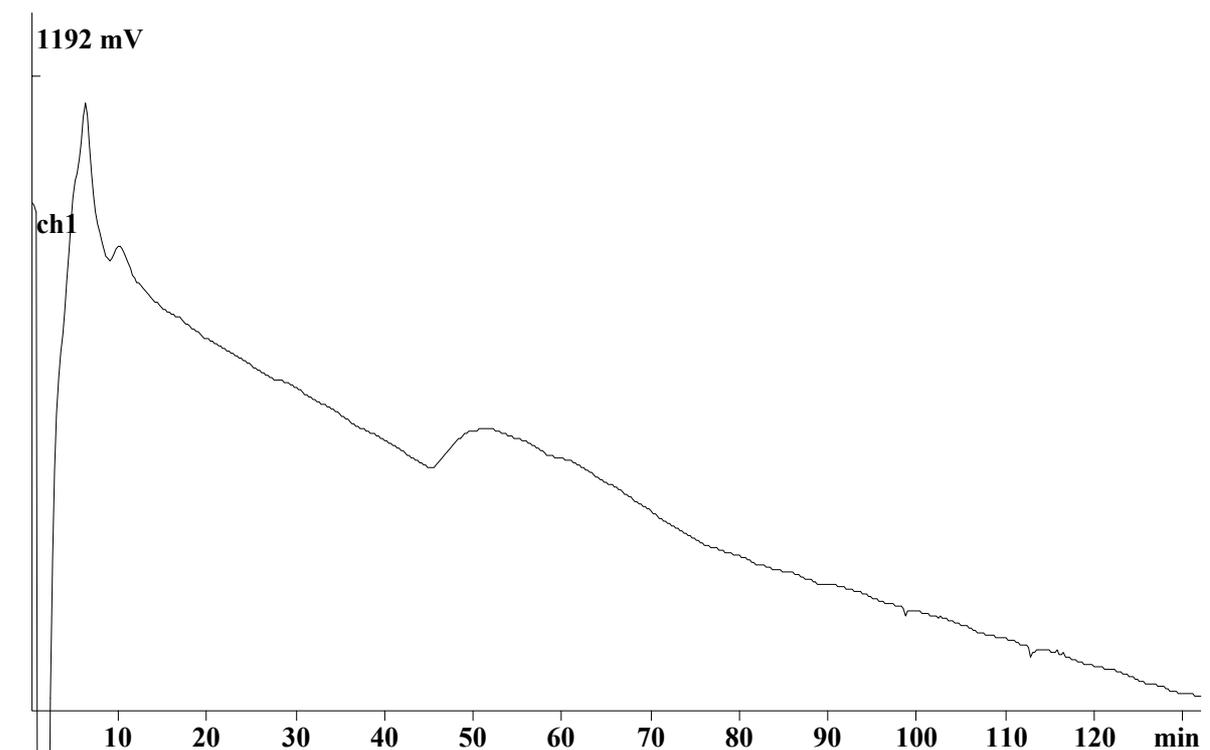


Abbildung 7-27: Chromatogramm der Säule G12, Multistandard B

G13

Herstellung:

Ausgangsharz: DVB4

Monomere: je 20mmol Maleinsäureanhydrid und Methacrylsäure

10mmol PBDMA (bezogen auf Monomereinheit)

Radikalstarter: 5mmol AIBN

Bedingungen: 20ml Dimethylformamid, Quellzeit: 5h, Reaktionszeit: 18h

Hydrolyse mit 2mol/l HCl und wenig Dioxan

Kapazität: 117 $\mu\text{mol/Säule}$

Tabelle 7-33: Chromatographische Daten der Säule G13

Eluent: 2,5 mmol Oxalsäure

 $t_m = 1,03 \text{ min}$

Analyt	t_R	k'	a	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	3,15	2,06			1956	15644	1,98
Natrium	3,54	2,43	1,18	1,42	2386	19085	1,58
Ammonium	3,88	2,76	1,14	1,22	2539	20315	1,48
Kalium	4,46	3,33	1,21	1,93	2762	22096	1,72
Magnesium	16,24	14,76	4,43	8,50	716	5725	4,84
Calcium	19,39	17,83	1,21	1,31	1055	8443	3,85

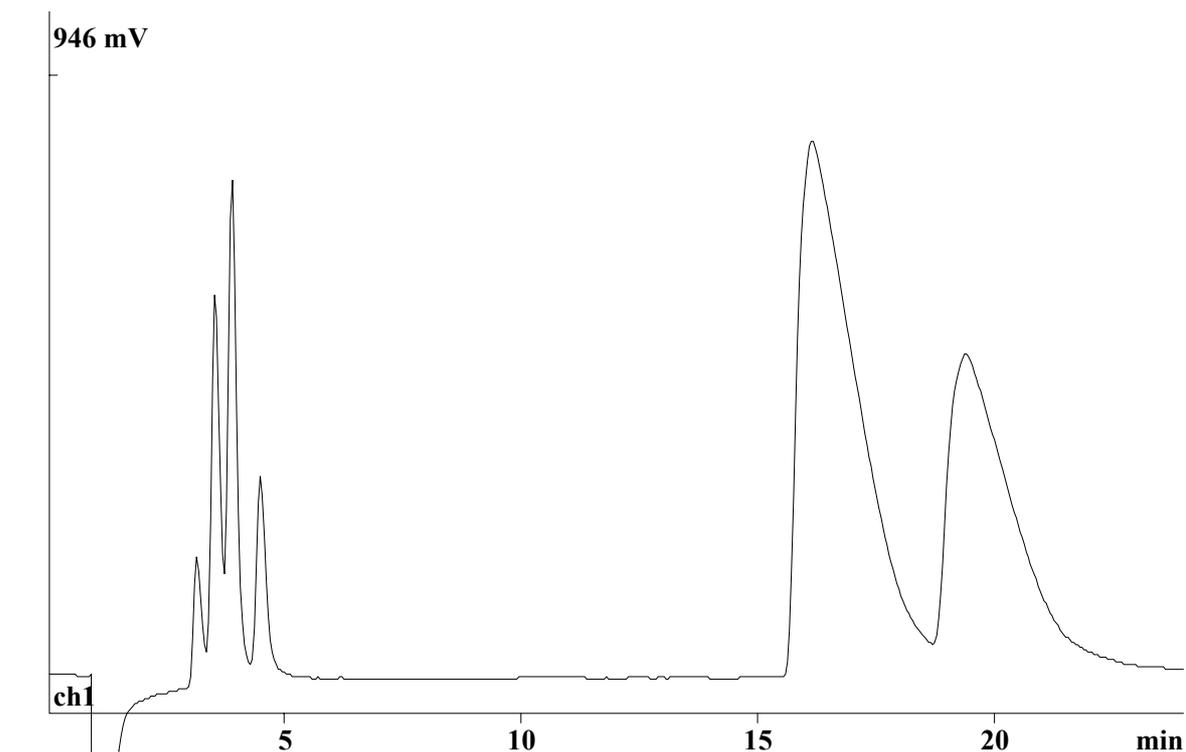


Abbildung 7-28: Chromatogramm der Säule G13, Multistandard B

G14

Herstellung:

Ausgangsharz: DVB1
 Monomere: 20mmol Maleinsäureanhydrid, 10mmol Vinylacetat
 Radikalstarter: 5mmol AIBN
 Bedingungen: 30ml Dioxan, Quellzeit: 5h, Reaktionszeit: 20h
 Hydrolyse mit 2mol/l HCl und wenig Dioxan

Kapazität: 121 $\mu\text{mol/Säule}$

Tabelle 7-34: Chromatographische Daten der Säule G14

Eluent: 2,5 mmol Oxalsäure
 $t_m =$ 0,99 min

Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	3,27	2,29			282	2256	2,56
Natrium	3,95	2,98	1,30	0,86	301	2411	2,57
Ammonium	4,42	3,45	1,16	0,54	370	2963	2,35
Kalium	5,88	4,92	1,43	1,37	304	2432	2,78
Magnesium	19,03	18,15	3,69	4,10	212	1693	2,92
Calcium	23,63	22,79	1,26	0,84	261	2088	2,62

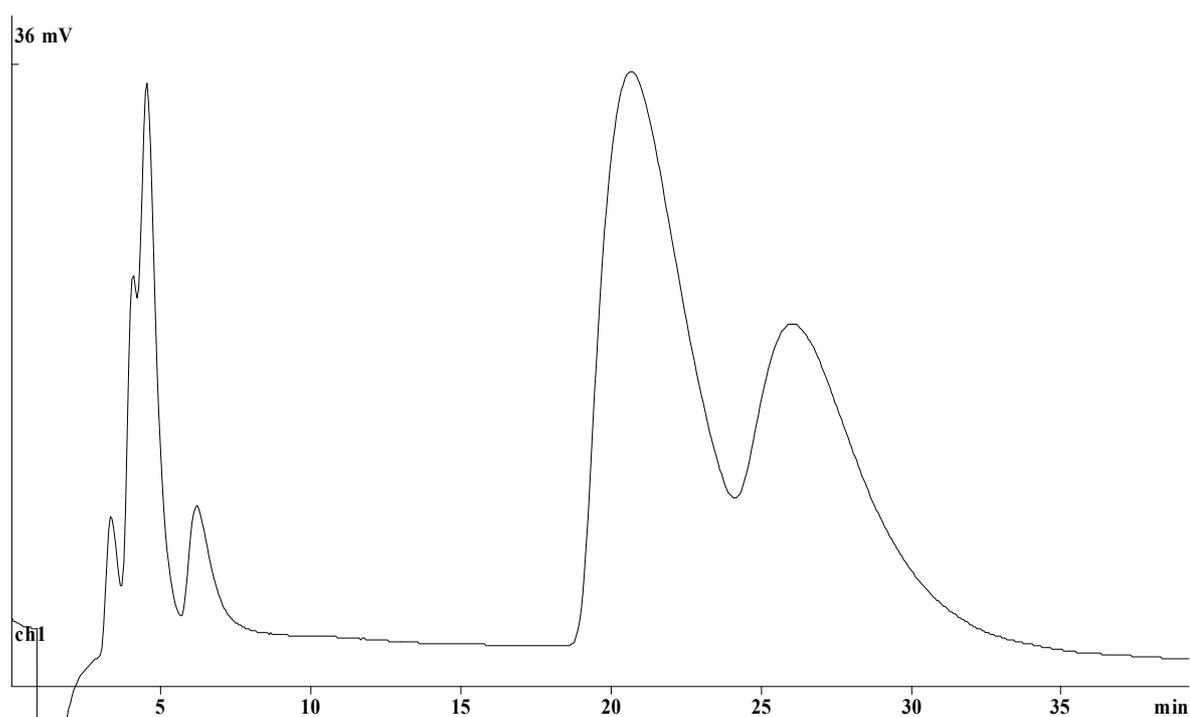


Abbildung 7-29: Chromatogramm der Säule G14, Multistandard B

G15

Herstellung:

Ausgangsharz: DVB2
 Monomere: 20mmol Maleinsäureanhydrid, 10mmol Vinylacetat
 Radikalstarter: 5mmol AIBN
 Bedingungen: 30ml Dioxan, Quellzeit: 5h, Reaktionszeit: 20h
 Hydrolyse mit 2mol/l HCl und wenig Dioxan

Kapazität: 143 $\mu\text{mol/Säule}$

Tabelle 7-35: Chromatographische Daten der Säule G15

Eluent: 5 mmol Oxalsäure
 $t_m = 1,11 \text{ min}$

Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	2,69	1,42			605	4843	1,65
Natrium	3,23	1,91	1,34	1,23	640	5117	1,83
Ammonium	3,54	2,19	1,15	0,68	848	6781	1,70
Kalium	4,75	3,28	1,50	2,18	727	5819	2,26
Magnesium	10,23	8,22	2,51	4,44	444	3555	2,99
Calcium	12,70	10,44	1,27	1,28	524	4192	2,74

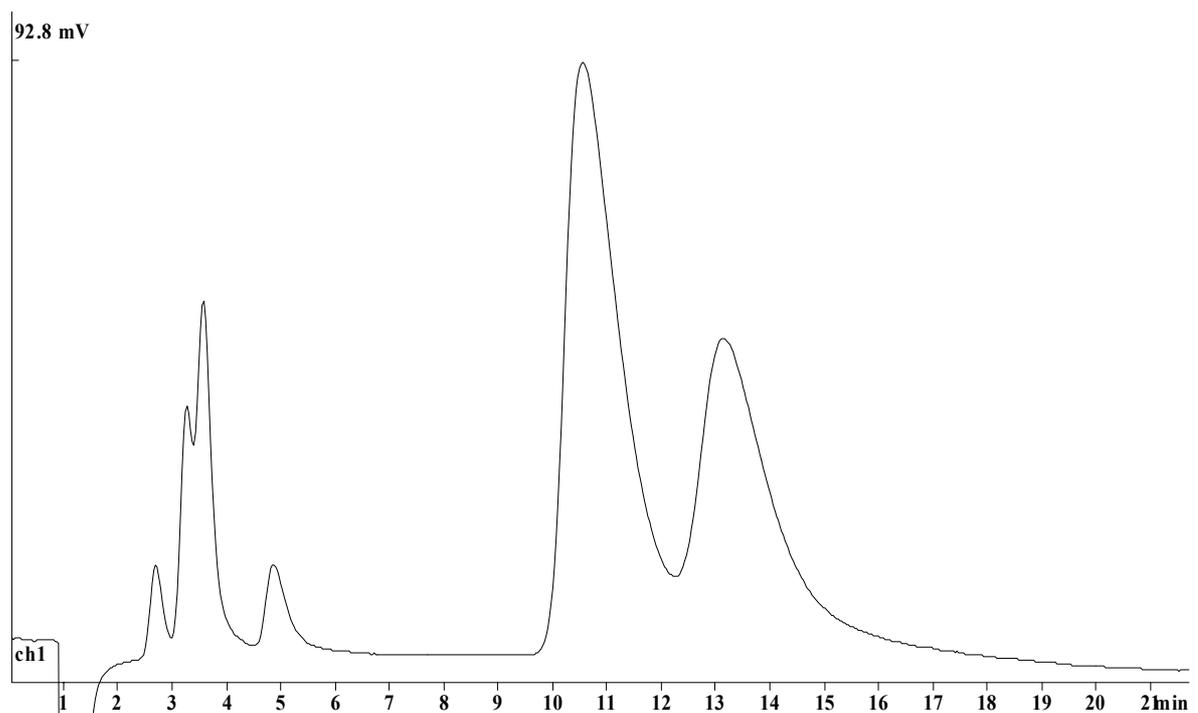


Abbildung 7-30: Chromatogramm der Säule G15, Multistandard B

G16

Herstellung:

Ausgangsharz: DVB3
 Monomere: 20mmol Maleinsäureanhydrid, 10mmol Vinylacetat
 Radikalstarter: 5mmol AIBN
 Bedingungen: 30ml Dioxan, Quellzeit: 6h, Reaktionszeit: 19h
 Hydrolyse mit 2mol/l HCl und wenig Dioxan

Kapazität: 115 $\mu\text{mol/Säule}$

Tabelle 7-36: Chromatographische Daten der Säule G16

Eluent: 2,5 mmol Oxalsäure

 $t_m = 0,95 \text{ min}$

Analyt	t_R	k'	a	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	2,43	1,56			1177	9416	2,56
Natrium	2,78	1,93	1,24	1,28	1324	10595	2,19
Ammonium	3,09	2,25	1,17	1,06	1581	12645	1,96
Kalium	3,77	2,97	1,32	1,96	1344	10755	2,26
Magnesium	10,19	9,73	3,28	5,90	512	4096	3,67
Calcium	12,42	12,08	1,24	1,23	707	5653	2,96

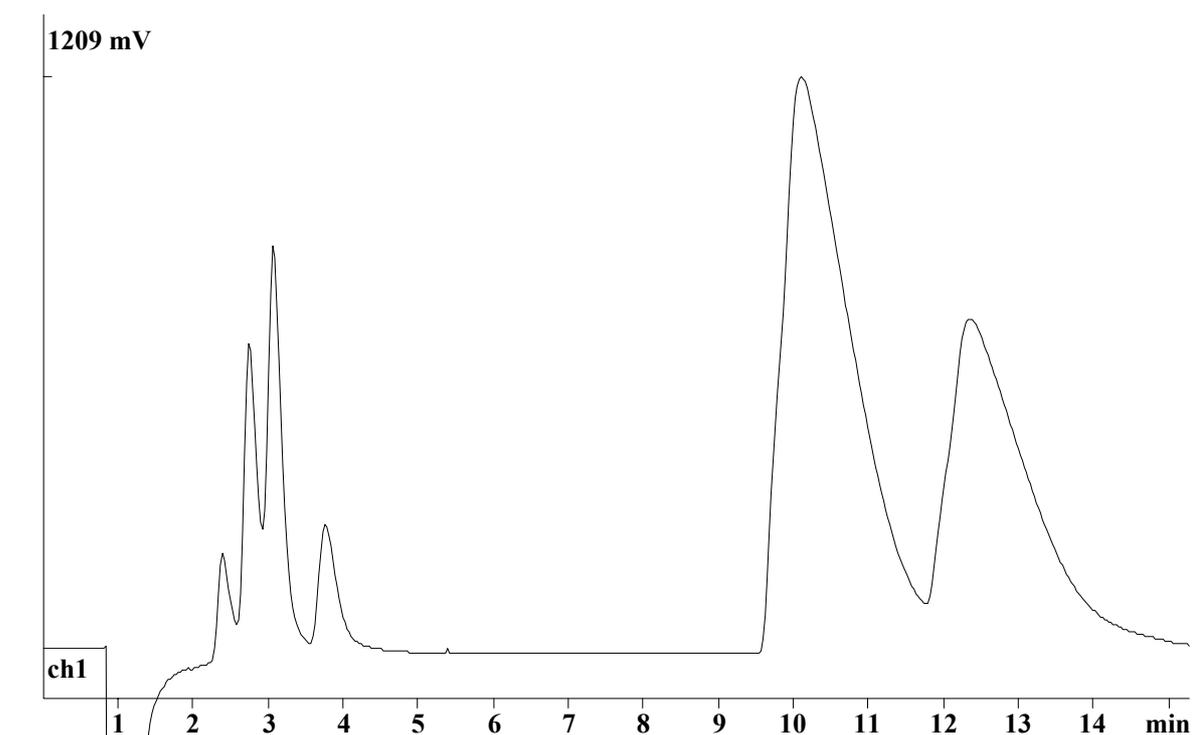


Abbildung 7-31: Chromatogramm der Säule G16, Multistandard B

G17

Herstellung:

Ausgangsharz: DVB5
 Monomere: 20mmol Maleinsäureanhydrid, 10mmol Vinylacetat
 Radikalstarter: 5mmol AIBN
 Bedingungen: 30ml Dioxan, Quellzeit: 5h, Reaktionszeit: 18h
 Hydrolyse mit 2mol/l HCl

Kapazität: 66 μ mol/Säule

Tabelle 7-37: Chromatographische Daten der Säule G17

Eluent: 1 mmol Oxalsäure
 $t_m =$ 1,01 min

Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	3,19	2,16			374	2995	1,93
Natrium	3,53	2,49	1,15	0,54	454	3629	1,86
Ammonium	3,83	2,79	1,12	0,51	621	4965	1,93
Kalium	4,44	3,40	1,22	0,89	382	3052	2,77
Magnesium	21,58	20,37	6,00	4,57	156	1244	4,58
Calcium	26,61	25,35	1,24	0,74	214	1712	4,22

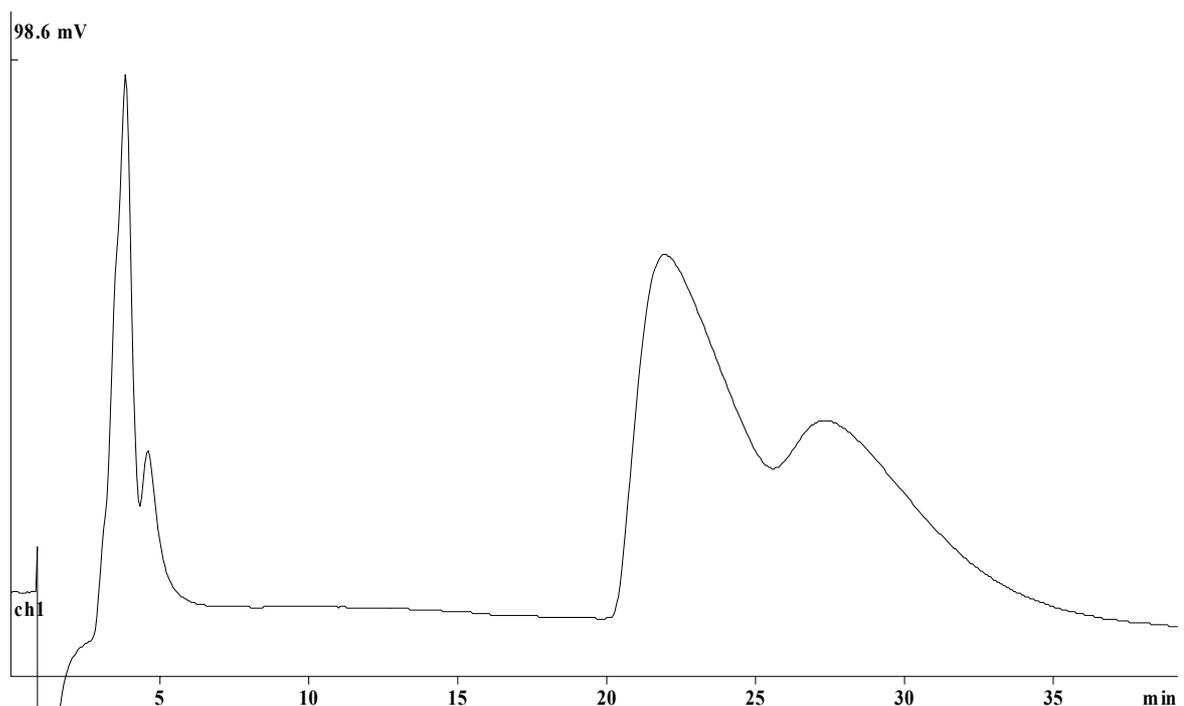


Abbildung 7-32: Chromatogramm der Säule G17, Multistandard B

G18

Herstellung:

Ausgangsharz: DVB6
 Monomere: 20mmol Maleinsäureanhydrid, 10mmol Vinylacetat
 Radikalstarter: 5mmol AIBN
 Bedingungen: 30ml Dioxan, Quellzeit: 5h, Reaktionszeit: 18h
 Hydrolyse mit 2mol/l HCl

Kapazität: 73 $\mu\text{mol/Säule}$

Tabelle 7-38: Chromatographische Daten der Säule G18

Eluent: 1 mmol Oxalsäure
 $t_m = 1,15 \text{ min}$

Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	2,68	1,34			77	613	1,70
Natrium	3,38	1,94	1,45	0,56	102	816	1,50
Ammonium	3,94	2,44	1,25	0,46	156	1245	1,18
Kalium	5,57	3,86	1,58	1,09	115	923	1,53
Magnesium	18,29	14,95	3,88	1,15	10	80	3,83
Calcium	30,48	25,58	1,71	0,52	16	124	2,70

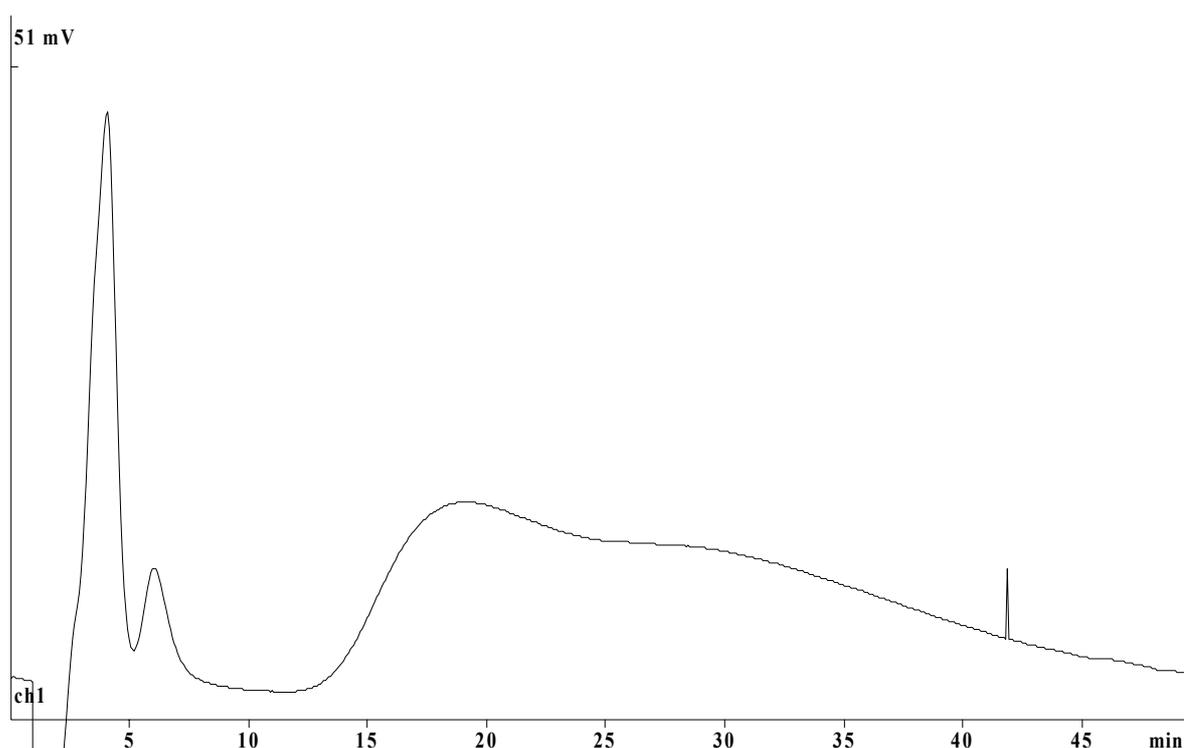


Abbildung 7-33: Chromatogramm der Säule G18, Multistandard B

G19

Herstellung:

Ausgangsharz: B-E1
 Monomere: 20mmol Maleinsäureanhydrid, 10mmol Vinylacetat
 Radikalstarter: 5mmol AIBN
 Bedingungen: 30ml Dioxan, Quellzeit: 9h, Reaktionszeit: 18h
 Hydrolyse mit 2mol/l HCl

Kapazität: 67 μ mol/Säule

Tabelle 7-39: Chromatographische Daten der Säule G19

Eluent: 0,5 mmol Oxalsäure
 $t_m =$ 0,95 min

Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	4,32	3,55			374	2992	1,66
Natrium	4,45	3,68	1,04	0,16	464	3712	1,49
Ammonium	4,75	4,00	1,09	0,39	606	4848	1,31
Kalium	4,84	4,09	1,02	0,12	555	4440	1,50
Magnesium	37,13	38,08	9,30	5,47	158	1264	4,01
Calcium	43,05	44,32	1,16	0,55	229	1832	3,58

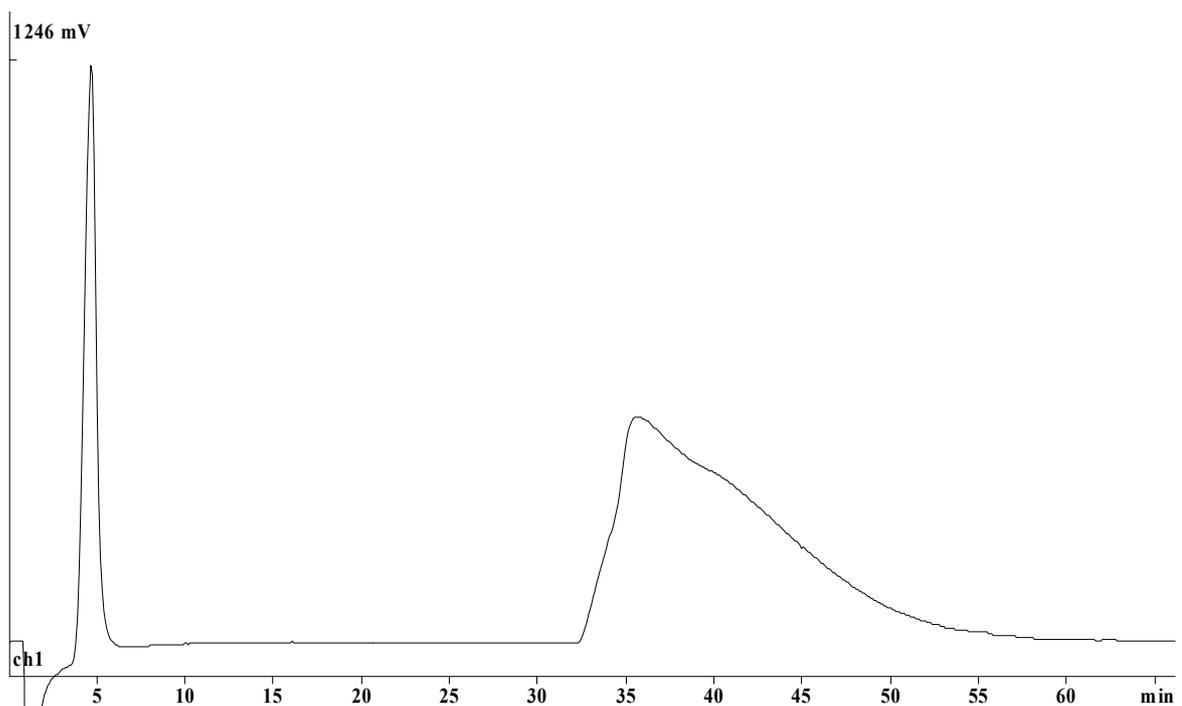


Abbildung 7-34: Chromatogramm der Säule G19, Multistandard B

G20

Herstellung:

Ausgangsharz: B-E2
 Monomere: 20mmol Maleinsäureanhydrid, 10mmol Vinylacetat
 Radikalstarter: 5mmol AIBN
 Bedingungen: 30ml Dioxan, Quellzeit: 5h, Reaktionszeit: 19h
 Hydrolyse mit 2mol/l HCl und wenig Dioxan

Kapazität: 42 μ mol/Säule

Tabelle 7-40: Chromatographische Daten der Säule G20

Eluent: 0,25 mmol Oxalsäure
 $t_m =$ 1,09 min

Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	4,87	3,48			1927	15413	0,85
Natrium	5,03	3,63	1,04	0,35	1675	13403	0,52
Ammonium	5,28	3,86	1,06	0,49	1724	13789	0,48
Kalium	5,30	3,88	1,00	0,03	2348	18787	0,60
Magnesium	38,76	34,67	8,94	5,23	152	1216	15,83
Calcium	45,11	40,51	1,17	0,53	240	1920	13,09

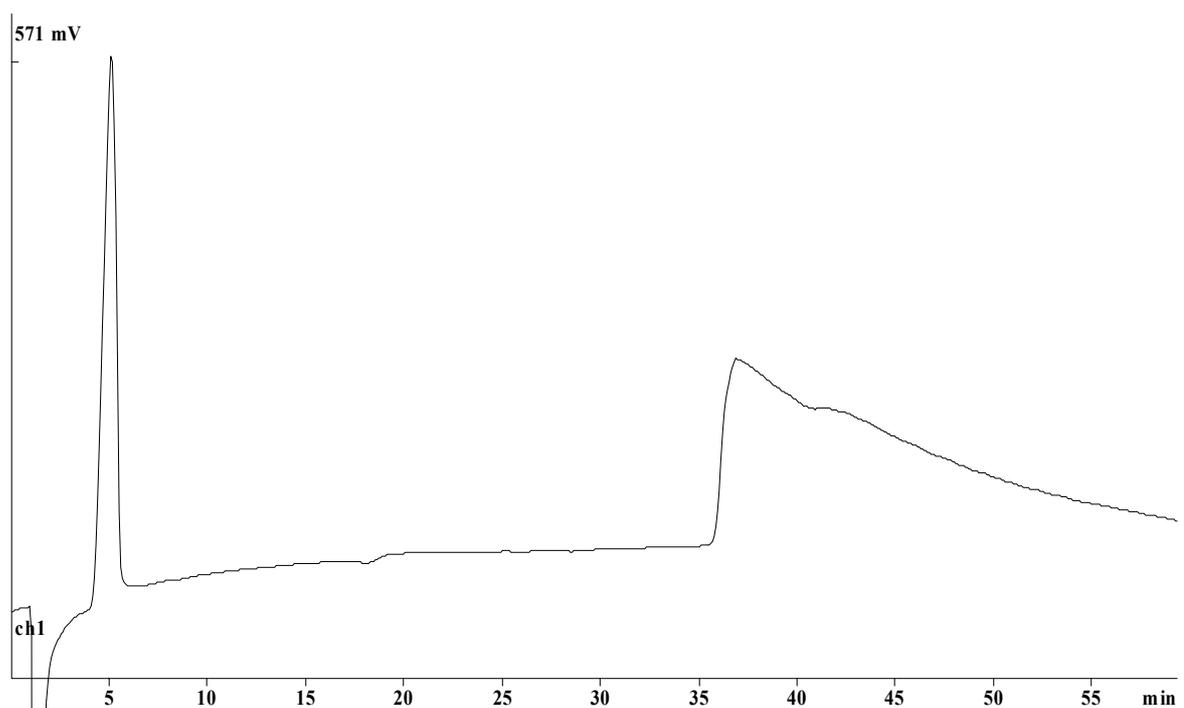


Abbildung 7-35: Chromatogramm der Säule G20, Multistandard B

G21

Herstellung:

Ausgangsharz: B-E3
 Monomere: 20mmol Maleinsäureanhydrid, 10mmol Vinylacetat
 Radikalstarter: 5mmol AIBN
 Bedingungen: 30ml Dioxan, Quellzeit: 5h, Reaktionszeit: 19h
 Hydrolyse mit 2mol/l HCl und wenig Dioxan

Kapazität: 54 μ mol/Säule

Tabelle 7-41: Chromatographische Daten der Säule G21

Eluent: 1 mmol Oxalsäure
 $t_m =$ 1,16 min

Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	2,89	1,49			1239	9912	1,56
Natrium	2,91	1,51	1,01	0,05	1356	10851	1,21
Ammonium	3,09	1,66	1,10	0,60	1602	12816	0,96
Kalium	3,10	1,67	1,01	0,03	1573	12587	1,28
Magnesium	11,00	8,48	5,08	6,17	354	2829	7,38
Calcium	12,24	9,55	1,13	0,57	512	4099	5,89

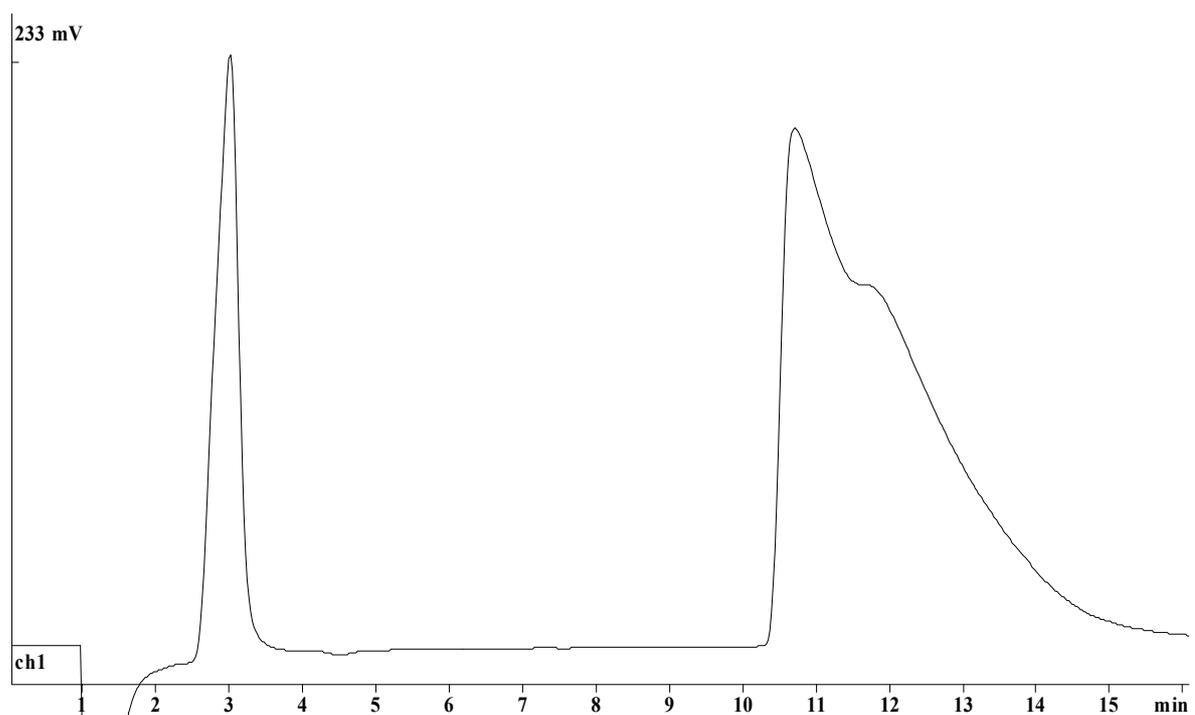


Abbildung 7-36: Chromatogramm der Säule G21, Multistandard B

G22

Herstellung:

Ausgangsharz: B-E4
 Monomere: 20mmol Maleinsäureanhydrid, 10mmol Vinylacetat
 Radikalstarter: 5mmol AIBN
 Bedingungen: 30ml Dioxan, Quellzeit: 6h, Reaktionszeit: 17h
 Hydrolyse mit 2mol/l HCl und wenig Dioxan

Kapazität: 37 μ mol/Säule

Tabelle 7-42: Chromatographische Daten der Säule G22

Eluent: 0,25 mmol Oxalsäure
 $t_m =$ 1,15 min

Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	4,43	2,85			822	6579	0,60
Natrium	4,54	2,94	1,03	0,17	673	5381	0,48
Ammonium	4,66	3,06	1,04	0,17	641	5125	0,51
Kalium	4,67	3,06	1,00	0,01	787	6296	0,57
Magnesium	22,88	18,89	6,17	3,99	111	888	4,15
Calcium	26,34	21,90	1,16	0,42	160	1276	3,84

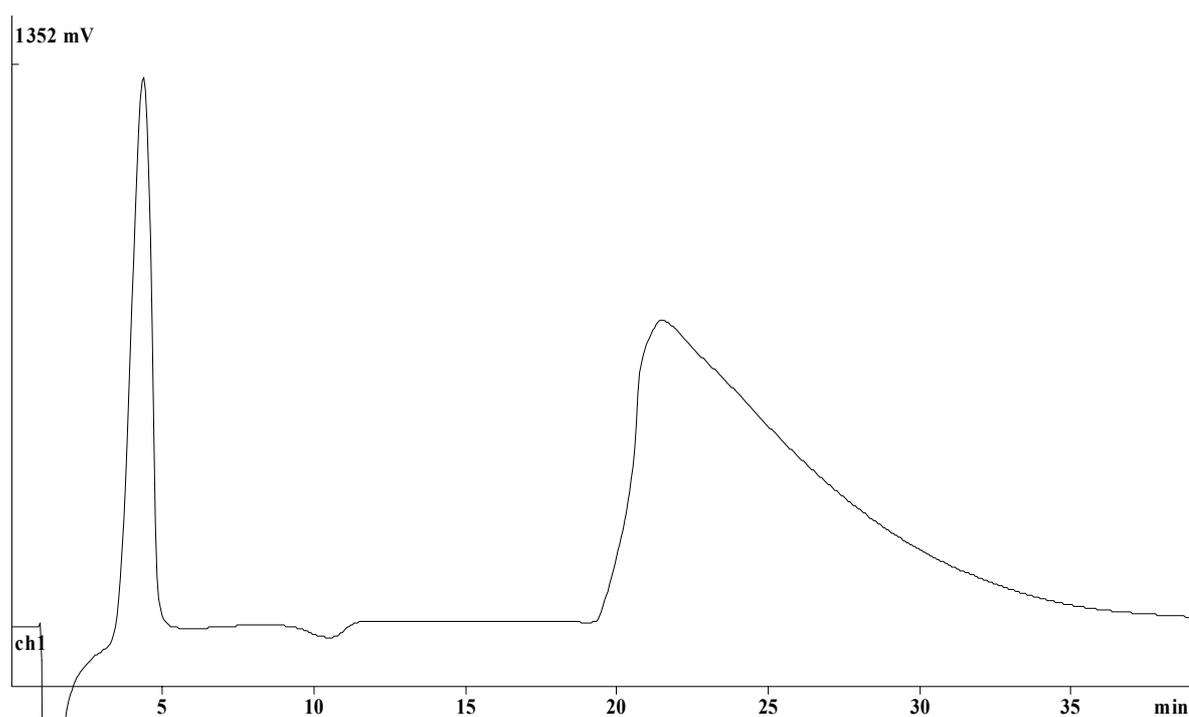


Abbildung 7-37: Chromatogramm der Säule G22, Multistandard B

G23

Herstellung:

Ausgangsharz: B-E5
 Monomere: 20mmol Maleinsäureanhydrid, 10mmol Vinylacetat
 Radikalstarter: 5mmol AIBN
 Bedingungen: 30ml Dioxan, Quellzeit: 6h, Reaktionszeit: 17h
 Hydrolyse mit 2mol/l HCl und wenig Dioxan

Kapazität: 32 μ mol/Säule

Tabelle 7-43: Chromatographische Daten der Säule G23

Eluent: 0,25 mmol Oxalsäure
 $t_m =$ 1,25 min

Analyt	t_R	k'	α	R	TP/Säule	TP/m	Asymmetrie
Lithium	3,51	1,81			546	4365	1,04
Natrium	3,60	1,88	1,04	0,14	587	4693	0,81
Ammonium	3,75	2,00	1,06	0,26	645	5157	0,72
Kalium	3,74	1,99	1,00	-0,02	643	5141	0,97
Magnesium	18,99	14,19	7,13	3,61	83	660	7,83
Calcium	22,89	17,31	1,22	0,49	126	1004	6,18

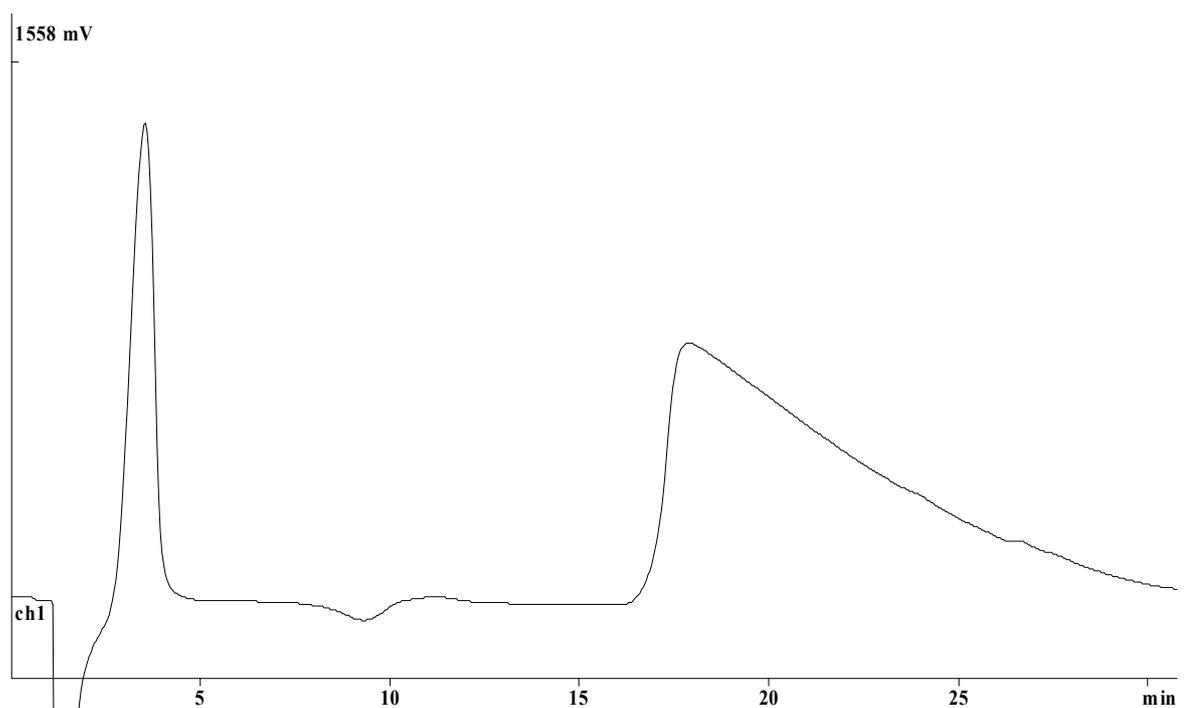


Abbildung 7-38: Chromatogramm der Säule G23, Multistandard B

8 Literaturverzeichnis

- 1 A. Seubert, Vorlesung Chromatographische Methoden in der Analytischen Chemie, Universität Hannover (1996)
- 2 N. Ulrich, Habilitationsschrift, Universität Hannover (2000)
- 3 M. Busch, Dissertation, Universität Hannover (2001)
- 4 G. Schwedt, Chromatographische Trennmethode, 3. Aufl., Thieme Verlag (1994)
- 5 H. G. Barth, B. E. Boyes, C. Jackson, *Anal. Chem.*, 70 (1998) 215R
- 6 I. Halasz, K. Martin, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 954
- 7 J. Weiß, Ionenchromatographie, 3. Aufl., Wiley-VCH (2001)
- 8 J. S. Fritz, D. T. Gjerde, *Ion Chromatography*, 3rd ed., Wiley-VCH (2000)
- 9 K. Tanaka, K. Ohta, J. S. Fritz, S. Matsushita, A. Miyanaga, *J. Chromatogr., A*, 671 (1994) 349
- 10 K. Tanaka, K. Ohta, P. R. Haddad, J. S. Fritz, *J. Chromatogr.*, 804 (1998) 179
- 11 K. Tanaka, K. Ohta, P. R. Haddad, J. S. Fritz, A. Miyanaga, W. Hu, K. Hasebe, *J. Chromatogr.*, 884 (2000) 167
- 12 K. Tanaka, K. Ohta, P. R. Haddad, J. S. Fritz, A. Miyanaga, W. Hu, K. Hasebe, K. Lee, C. Sarzanini, *J. Chromatogr.*, 920 (2001) 239
- 13 M. Otto, *Analytische Chemie*, VCH (1995)
- 14 P. R. Haddad, P. E. Jackson, *ion chromatography: principles and applications*, *J. Chromatogr. Library*, Vol. 46, Elsevier (1990)
- 15 J. P. Fooley, J. G. Dorsey, *Anal. Chem.*, 55 (1983) 730
- 16 G. Aced, H. J. Möckel, *Liquidchromatographie*, VCH (1991)
- 17 K. K. Unger, *Porous Silica*, Elsevier (1979)
- 18 D. M. Brown, D. J. Pietrzyk, *J. Chromatogr.*, 466 (1989) 291
- 19 T. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, *New Solid Acids and Bases*, Elsevier (1989)
- 20 K. Ohta, H. Morikawa, K. Tanaka, Y. Uryu, B. Paull, P. R. Haddad, *Anal. Chim. Acta*, 359 (1988) 255
- 21 K. Ohta, H. Morikawa, M. Sando, *Anal. Chim. Acta*, 439 (2001) 255
- 22 K. Ohta, K. Tanaka, P. R. Haddad, *Trends Anal. Chem.*, 20 (2001) 330
- 23 K. Ohta, K. Kusumoto, Y. Takao, A. Towata, H. Morikawa, M. Ohashi, *J. Chromatogr., A*, 956 (2002) 173
- 24 K. Ohta, K. Kusumoto, Y. Takao, A. Towata, S. Kawakami, Y. Murase M. Ohashi, *J. Chromatogr., A*, 956 (2002) 147

- 25 K. Ohta, K. Kusumoto, Y. Takao, A. Towata, S. Kawakami, Y. Murase M. Ohashi, *J. Chromatogr., A*, 956 (2002) 159
- 26 G. B. Cox, C. R. Loscombe, M. J. Slucutt, K. Sugden, J. A. Upfield, *J. Chromatogr.*, 117 (1976) 269
- 27 J. B. Crowther, P. Griffiths, S. D. Fazio, J. Magram, R. A. Hartwick, *J. Chromatogr. Sci*, 22 (1984) 221
- 28 H. Engelhardt, H. Löw, W. Eberhardt, M. Mauß, *Chromatographia*, 27 (1989) 535
- 29 P. Kolla, J. Köhler, G. Schomburg, *Chromatographia*, 23 (1987) 465
- 30 C. A. Pohl, J. R. Stillian, P. E. Jackson, *J. Chromatogr., A*, 789 (1997) 29
- 31 Metrohm IC Application Note No. C-19 (2000)
- 32 D. Yan, G. Schwedt, *Fresenius`J. Anal. Chem.*, 338 (1990) 149
- 33 F. Steiner, C. Niederländer, H. Engelhardt, *Chromatographia*, 43 (1996) 117
- 34 M. W. Läubli, B. Kampus, *J. Chromatogr., A*, 706 (1995) 103
- 35 F. Döscher, J. Klein, F. Pohl, H. Widdecke, *Makromol. Chem.*, 183 (1982) 93
- 36 F. Döscher, J. Klein, F. Pohl, H. Widdecke, *Makromol. Chem.*, 184 (1983) 1585
- 37 A. Klingenberg, Dissertation, Universität Hannover (1993)
- 38 D. Jensen, J. Weiß, M. A. Rey, C. A. Pohl, *J. Chromatogr.*, 640 (1993) 65
- 39 M. A. Rey, C. A. Pohl, *J. Chromatogr., A*, 739 (1996) 87
- 40 M. A. Rey, C. A. Pohl, J. J. Jagodzinski, E. Q. Kaiser, J. M. Riviello, *J. Chromatogr., A*, 804 (1998) 201
- 41 C. Pohl, M. Rey, D. Jensen, J. Kerth, *J. Chromatogr., A*, 850 (1999) 239
- 42 M. A. Rey, *J. Chromatogr., A*, 920 (2001) 61
- 43 Hamilton Example Application #392 (2002)
- 44 J. S. Fritz, D. T. Gjerde, R. M. Becker, *Anal. Chem.*, 52 (1980) 1519
- 45 D. T. Gjerde, J. S. Fritz, *J. Chromatogr.*, 188 (1980) 391
- 46 L. M- Nair, R. Saari-Nordhaus, J. M. Anderson, Jr., *J. Chromatogr.*, 640 (1993) 41
- 47 H. Small, T. E. Miller, *Anal. Chem.*, 54 (1982) 462
- 48 J. Dugay, A. Jardy, M. Doury-Berthod, *Analisis*, 23 (1995) 183
- 49 G. Schomburg, P. Kolla, M. W. Läubli, *Int. Lab.*, 19 (1989) 40
- 50 K. Ohta, H. Morikawa, K. Tanaka, Y. Uwamino, M. Furukawa, M. Sando, *J. Chromatogr., A*, 920 (2001) 109
- 51 A. Haidekker, C. G. Huber, *J. Chromatogr., A*, 921 (2001) 217
- 52 R. Sperber, Dissertation, Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal (2000)

-
- 53 M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, Makromolekulare Chemie, 2. Aufl., Birkhäuser Verlag (1996)
- 54 P. Sykes, Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie, 9. Aufl., VCH (1988)
- 55 M. Nowak, Dissertation, Universität Hannover (1999)
- 56 A. Streitwieser, C. H. Heathcock, Organische Chemie, 2. Nachdr. der 1. Aufl., VCH (1990)
- 57 J. Morris, J. S. Fritz, J. Chromatogr., 602 (1992) 111
- 58 J. B. Morris, Dissertation, Iowa State University, Ames (1993)
- 59 J. Ulbricht, Grundlagen der Synthese von Polymeren, 2. Aufl., Hüthig und Wepf (1992)
- 60 L. Shi, S. Chen, J. Huang, Eur. Polym. J., 36 (2000) 365
- 61 K. Dorfner, Ion Exchangers, 4th ed., W. de Gruyter (1991)
- 62 M. Slawinski, J. Meuldijk, A. M. van Herk, A. L. German, J. Appl. Polym. Sci, 78 (2000) 875
- 63 M. Slawinski, M. A. Schellekens, J. Meuldijk, A. M. van Herk, A. L. German, J. Appl. Polym. Sci, 76 (2000) 1186
- 64 K. Köhler, Dissertation, Universität Hannover (1998)
- 65 O. Karlsson, H. Hassander, B. Wesslén, J. Appl. Polym. Sci, 63 (1997) 1543
- 66 O. Araujo, R. Giudici, E. Saldívar, W. H. Ray, J. Appl. Polym. Sci., 79 (2001) 2360
- 67 Cd Römpp Chemie Lexikon, 9. Aufl., Version 1.0, Thieme (1995)
- 68 K.-L. Lee, S.-H. Choi, H.-D. Kang, J. Chromatogr., A, 948 (2002) 129
- 69 Z. Xu, J. Wang, L. Shen, D. Men, Y. Xu, J. Membr. Sci., 196 (2002) 221
- 70 T. C. Chung, Prog. Polym. Sci., 27 (2002) 39
- 71 Y. S. Xu, C. D. Yuan, Y. J. Wang, T. Y. Cao, P. Cao, J. Appl. Polym. Sci., 72 (1999) 1495
- 72 G. G. Cameron, M. Y. Qureshi, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 18 (1980) 3149
- 73 A. Brydon, G. M. Burnett, G. G. Cameron, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 12 (1974) 1011
- 74 Y. Li, X.-M. Xie, B.-H. Guo, Polymer, 42 (2001) 3419
- 75 V. M. Hoo, R. A. Whitney, W. E. Baker, Polymer, 41 (2000) 4367
- 76 R. Fübler, Dissertation, Universität Hannover (2001)
- 77 S. Schütze, laufende Dissertation, Universität Marburg
- 78 A. H. Maier, Dissertation, Universität Stuttgart (1996)

-
- 79 A. A. Christy, A. K. Nyhus, B. Grung, O. M. Kvalheim, S. Hagen, J. S. Schanche, *Appl. Spectrosc.*, 52 (1998) 1230
- 80 K. Peter, C. Vollhardt, *Organische Chemie*, 1. Nachdr. der 1. Aufl., VCH (1990)
- 81 S. Hauptmann, *Einführung in die organische Chemie*, 3. Aufl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie (1989)
- 82 D. Letourneur, V. Migonney, D. Muller, M. Jozefowicz, *J. Chromatogr.*, 589 (1992) 87
- 83 A. Jyo, S. Matsufune, H. Ono, H. Egawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, 63 (1997) 1327
- 84 J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 3rd ed., John Wiley & Sons (1989)

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Ralf Ohlhof
Geburtstag/-ort: 25. März 1969 in Gehrden
Familienstand: verheiratet, 3 Kinder

Schulausbildung:

1975 - 1979: Grundschule Gehrden
1979 - 1981: Orientierungsstufe Gehrden
1981 - 1985: Realschule Gehrden
1989 - 1992: Abendgymnasium Hannover

Berufsausbildung:

09/85 - 06/88: Ausbildung zum Chemielaboranten bei der Riedel-de Haën AG, Seelze

Wehrdienst:

04/89 - 05/89: Grundausbildung zum SanSoldat beim SanLehrBtl 851, München
06/89 - 06/90: Grundwehrdienst beim UInstSanBW II, Hannover

Studium:

10/92 - 03/95: Grundstudium der Chemie an der TU Braunschweig
01/95: Vordiplom
04/95 - 05/98: Hauptstudium der Chemie an der Universität Hannover, mit dem Schwerpunkt „Analytische Chemie“
06/98 - 12/98: Diplomarbeit mit dem Thema „Synthese und Einsatz neuer Kationenaustauscher für die Analyse mono- und divalenter Kationen“
12/98: Abschluß als Diplom-Chemiker

Dissertation:

02/99 - 08/02: Promotion in Analytischer Chemie am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover mit dem Thema:
„Neue Synthesewege für Kationenaustauscher zur simultanen Analyse mono- und divalenter Kationen mit der Ionenchromatographie“

Berufstätigkeit:

06/88 - 09/91: Tätigkeit als Chemielaborant bei der Riedel-de Haën AG, Seelze, unterbrochen durch den Wehrdienst
02/99 - 03/00: Tätigkeit als wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität Hannover, Institut für Anorganische Chemie
04/00 - 08/02: Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Hannover, Institut für Anorganische Chemie
seit 09/02: Tätigkeit als Sachverständiger beim TÜV Hannover / Sachsen-Anhalt e.V., Hannover

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich,

Ralf Ohlhof, geboren am 25. März 1969 in Gehrden,

an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt,
alle Hilfsmittel angegeben und nur diese verwendet habe.

Lauenau, 23. Dezember 2002

(Ralf Ohlhof)